

**Instytut Inżynierii Chemicznej
Polskiej Akademii Nauk**

**PRACE NAUKOWE
INSTYTUTU INŻYNIERII CHEMICZNEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

Zeszyt 25

Gliwice 2021

Rada Redakcyjna

**Anna Gancarczyk, Aleksandra Janusz-Cygan, Katarzyna Maresz,
Adam Rotkegel**

Redaktor

Andrzej Kołodziej

Sekretarz Redakcji

Agnieszka Gąszczak

Copyright © by Instytut Inżynierii Chemicznej PAN
Gliwice 2021

PL ISSN 1509-0760

Nakład: 100 egz. Ark. wyd. 7,7

Druk i oprawa:
Agencja Wydawnicza „ARGI” s.c.
50-542 Wrocław, ul. Żegiestowska 11
tel./fax (071) 78 99 218
argi@wr.home.pl

SPIS TREŚCI

1. Stoyan Nedeltchev, Jakub Katerla
Wyznaczenie łatwo przewidywalnych i hydrodynamicznie stabilnych warunków w różnych kolumnach barbotażowych.....5
2. Janusz J. Malinowski, Wojciech Pudło
Mezoporowate kserożele tlenku magnezu – synteza i właściwości strukturalne.....33
3. Adam Rotkegel, Zenon Ziobrowski
Badania separacji CO₂ i N₂ na membranach silm na podłożu ceramicznym Al₂O₃.....45
4. Agnieszka Gąszczak, Elżbieta Szczyrba, Anna Szczotka, Hanna Kolarczyk, Elżbieta Sołtys, Bożena Janus
Jaki wpływ mają nanocząstki tlenku niklu na wzrost szczepu Stenotrophomonas maltophilia KB2 w obecności fenolu?.....57
5. Krzysztof Gosiewski, Anna Pawlaczyk-Kurek, Manfred Jaschik, Artur Wojdyła, Tadeusz Kleszcz, Tadeusz Machej, Leszek Michalski
Realne możliwości utylizacji metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń węgla kamiennego z odzyskiem energii.....75

CONTENTS

1. Stoyan Nedeltchev, Jakub Katerla
Determination of all hydrodynamically stable and easily predictable conditions in various bubble columns.....5
2. Janusz J. Malinowski, Wojciech Pudło
Mesoporous magnesium oxide xerogels – synthesis and structural characteristics.....33
3. Adam Rotkegel, Zenon Ziobrowski
Investigation of CO₂ and N₂ separation on silms based on ceramic Al₂O₃ support45
4. Agnieszka Gąszczak, Elżbieta Szczyrba, Anna Szczotka, Hanna Kolarczyk, Elżbieta Sołtys, Bożena Janus
What are the effect of nickel oxide nanoparticles on the Stenotrophomonas maltophilia KB2 growth in the presence of phenol?.....57
5. Krzysztof Gosiewski, Anna Pawlaczyk-Kurek, Manfred Jaschik, Artur Wojdyła, Tadeusz Kleszcz, Tadeusz Machej, Leszek Michalski
Feasible prospect of methane removal from ventilation air of coal mine with energy recovery.....75

STOYAN NEDELTCHEV, JAKUB KATERLA

DETERMINATION OF ALL HYDRODYNAMICALLY STABLE AND EASILY PREDICTABLE CONDITIONS IN VARIOUS BUBBLE COLUMNS

Institute of Chemical Engineering, Polish Academy of Sciences, Bałtycka 5, 44-100 Gliwice, Poland

The reliable operation of bubble columns depends on the selection of hydrodynamically stable conditions. They have been defined based on the fully predictable behavior of an identification parameter in a certain gas velocity range. In order to define these stable conditions, three key parameters (Kolmogorov entropy, new hybrid index and information entropy) have been extracted from various intrusive and non-intrusive measurements in water, ethanol, termonol LT and benzonitrile.

Keywords: hydrodynamically stable bubble columns, different entropies, new hybrid index

Optimalny zakres pracy kolumn barbotażowych zależy od wyboru warunków hydrodynamicznej stabilności. Warunki te zostały zdefiniowane w oparciu o całkowitą przewidywalność zachowania się parametru charakterystycznego w określonym zakresie prędkości gazu. W celu identyfikacji warunków stabilności wyodrębniono z różnych inwazyjnych i nieinwazyjnych pomiarów w wodzie, etanolu, terminolu LT i benzonitrylu trzy kluczowe parametry – entropię Kołmogorowa, nowy indeks hybrydowy i entropię informacji.

Słowa kluczowe: kolumny barbotażowe stabilne hydrodynamicznie, entropia, nowy indeks hybrydowy

1. INTRODUCTION

Bubble columns (BCs) are widely used in chemical, petrochemical and biochemical industries as well as wastewater treatment. These gas-liquid contactors find broad applications in industry due to their salient advantages i.e. no moving parts (simple design), low operational cost and ease of maintenance. Moreover, BCs are characterized by high mass and heat transfer coefficients. In the chemical industry, these gas-liquid contactors might be used not only for different reactions such as oxidation, hydrogenation, chlorination or alkylation but also absorption and wastewater treatment. In these columns the gas is being distributed through the liquid phase or, in so-called slurry BCs,

through the liquid-solid suspension [1], [2]. These reactors are characterized by complicated hydrodynamics and many factors have impact on the bubble bed behavior, including working conditions (temperature and pressure), properties of gas and liquid, column and gas distributor shape and dimensions [3]. BCs might operate in co- or countercurrent flow of gas and liquid. This is why the gas (and liquid – in case of liquid flow) velocity also affects the BC hydrodynamics.

The BC design depends on three aspects: mass and heat transfer, mixing characteristics and chemical kinetics of reaction [2]. It is noteworthy that not every process in bubble columns is a chemical reaction; physical processes also occur (e.g. absorption of gas in liquid). Another parameters which take responsibility for complexity of fluid dynamics in the columns are gas-liquid interfacial area, dispersion coefficients, gas holdup or bubble diameter. This is the reason why the design and scale-up of BCs is a challenging task and matter of interest for many authors.

BCs operate in different hydrodynamic flow regimes which depends mostly on superficial gas velocity U_g . Another significant factor is the gas distributor type, especially in the homogeneous regime [4]. In ambient conditions three main flow regimes can be distinguished: (i) homogeneous (bubbly), (ii) transition and (iii) heterogeneous (churn-turbulent) [5]. All of them are characterized with different flow patterns. The flow regime has an influence on the interfacial area between the phases and mass and heat transfer, thus on the effectiveness of BC performance. Therefore, the transition between the flow regimes is a matter of great importance and crucial design parameter [6]. During homogenous regime the phenomena of bubble coalescence or break-up do not occur and bubbles are small, uniformly sized (with an ellipsoidal shape) and regularly distributed over the cross-sectional area [7]. Also the bubble size distribution (BSD) is narrow, the profile of gas holdup is flat and low turbulence in the bubble bed is observed [3]. Opposite to the homogeneous regime, the heterogeneous regime is characterized by wide BSD, parabolic gas holdup profile and occurrence of bubble coalescence and brake-up. Also liquid circulation might be observed during the heterogeneous regime, while the liquid is rising in the core of the column and moving down in the vicinity of walls [8]. In the churn-turbulent flow regime ellipsoidal (in the annulus) or spherical-cap (in the core) shapes are also observed and bubble rise velocity is higher. Furthermore in the homogeneous regime only “small” bubbles exist, while in the heterogeneous two bubble classes: “small” and “large”, co-exist in the bubbly bed [9]. These differences are the basis for distinction of flow regimes via visual observation. Bubbles shape and size are essential for the stability of the hydrodynamic regime [10]. Occurrence of both small and large bubbles leads to a division in gas holdup, i.e. “dense” and “dilute” phase gas holdups for small and large bubbles are defined, respectively [11]. In the dense phase the small bubbles are uniformly distributed in the cross-section and along the axis of the column and the bubble rise velocity is low. Transition regime occurs between homogeneous and heterogeneous regimes, but it is not simple to describe its characteristics as far as the flow regime transition is a gradual process. Therefore there is a need to study and clarify the stability conditions of both flow regimes [12]. Apart

from visual observations, another method for simple assessment of transition points is plotting a figure of gas holdup versus U_g , what has been reported by many authors [1], [13], but it is not always a reliable practice. Usually the gas holdup in water in homogeneous regime increases approximately linearly and changes this linear correlation to form plateau with transition to heterogeneous regime. The occurrence of the first large bubble is responsible for that fact, because these bubbles have higher rise velocity, therefore they exit faster from the bubble bed.

It is difficult to predict the BC behavior due to their complicated hydrodynamics. For instance, in these gas-liquid contactors the bubble shape and the bubble size distribution can vary with both time and location [14].

The unstable oscillations of the flow rate usually generate irregular flow patterns. When pressure fluctuations are measured, signal instabilities are observed, which correspond to the irregular flow patterns. It is common to observe more intensive fluctuations in some parts of the signal when both the gas flow rate and the flow patterns are unstable. In principle, the availability of more orifices in the gas distributor favors the homogeneity of the flow, reducing the flow pattern instabilities.

When a characteristic parameter exhibits practically the same values at different gas flow rates, it means that the flow patterns have the same structure and they are exposed to minor instabilities. In other words, the unstable flow behavior and the signal oscillations are interrelated. The instability in the flow patterns is also related to the turbulence intensity in the reactor.

It is worth noting that the recirculation loops (typical for the heterogeneous flow regime) and unstable vortices cause more oscillations in the signals (pressure fluctuations) and thus more instabilities in the signal's profile as a function of U_g . In principle, the increase of the Reynolds number favors more intensive pressure oscillations. They are associated with higher turbulent dissipation, which is attributable to higher number of small uncontrollable eddies.

Many of the irregularities in the signal are caused by the uncontrolled instabilities of the gas flow rate. So, recordings for a very long time are not very useful due to the impossibility of achieving a constant flow rate over long periods.

It is very important to understand better the behaviors of the gas-liquid dispersion and the impact that they have on the flow instabilities. It should be precisely determined the operating conditions at which the transition between the different flow regimes occur.

The tall BCs should be very well investigated since under these conditions always some irregularities of the flow pattern are observed. They contribute to the flow regime instabilities. Most of the industrial BCs have high bed aspect ratios.

The hydrodynamic stability in the BC is related to the circulation pattern in the bubble bed [14]. The authors have introduced a stability criterion and based on it was found that the instability at the bottom zone was induced by the low-frequency meandering of the bubble swarm. The unstable behavior of BCs is associated with the turbulence characteristics of the liquid phase at different U_g values.

The instabilities and irregularities in the signal are more pronounced in the heterogeneous regime. Under these turbulent conditions, most of the ascending bubbles are centralized in a small area. Large-scale and strong non-uniformities in the buoyancy distribution drive large-scale and strong convective motions of liquid and bubbles inside the BC [14]. The increased U_g values promote more intensive bubble-bubble hydrodynamic interactions.

The main objective of this work is to identify all hydrodynamically stable and easily predictable operating conditions in various BCs. For this purpose, the behavior of several reliable identification parameters (Kolmogorov entropy (KE), new hybrid index (NHI) and information entropy (IE)) has been investigated. These parameters have been extracted from the fluctuations (time series) of different signals (pressure, temperature, gas holdup and photon counts). Measurements in tap water, deionized water, ethanol (96 %), benzonitrile and therminol LT have been performed.

2. PARAMETERS DESCRIPTION

2.1. KOLMOGOROV ENTROPY

The Kolmogorov entropy (KE) quantifies the degree of unpredictability of the system. In the case of BCs, the system is the gas-liquid dispersion. The KE is associated with the rate of information loss of the system. $KE > 0$ is a sufficient condition for chaos. The time behavior of the gas-liquid dispersion in the BC is described as chaotic when that behavior is aperiodic and apparently random. The chaotic system (such as a BC) is only predictable over a restricted time interval. This chaotic parameter is sensitive to even small changes in the operating conditions. A high value of KE implies a very irregular dynamic behavior, while small KE value corresponds to more regular, periodic-like behavior. In the case of completely periodic systems, KE is equal to zero. The most important concept to analyze chaos from a complex time series (for instance, pressure fluctuations) is to unfold the hidden chaotic attractor. The KE value characterizes this figure. The attractor of a chaotic system is not finite and the system never returns to the same state. Van den Bleek and Schouten [15] have developed a reliable technique for attractor reconstruction. In addition, Schouten et al. [16] have published their well-known approach for KE estimation. The signal has been divided into different vectors (consisting of certain number of elements) and then many different vector pairs have been generated. The distances between these vector pairs have been estimated based on the maximum norm definition. Only the vector pairs with a distance smaller than a pre-selected characteristic value (set equal to the average absolute deviation (AAD)) have been taken into account in the KE estimation. The number of steps it takes for two state vectors to deviate exponentially from each other determines the local b value. The number of these values b_{avg} takes part in the KE estimation:

$$KE = \text{sampling frequency} \left(1 - \frac{1}{b_{avg}} \right) \quad (1)$$

Schouten et al. [16] have recommended that at least 10 000 vector pairs are considered in order to have a reliable KE value.

2.2. NEW HYBRID INDEX

This dimensionless parameter has been applied to gas holdup fluctuations. The gas holdup time series (4000 points) has been divided into 8 different periods consisting of 500 points. Then, the average absolute deviation (AAD) in each period has been estimated. AAD is a robust statistical estimator of the data width around the mean. It is a sum of all absolute differences $|x_j - x_{mean}|$ divided by the total number of points in the time series.

Further, the probability P_i for having such a data sequence yielding a particular AAD in each period has been calculated as a ratio of the AAD in that period divided by the sum of all AAD values:

$$P_i = AAD_i / \sum_{i=1}^N AAD_i \quad (2)$$

The information amount IA_i in each period has been calculated by means of Eq. (3):

$$IA_i = -\log(P_i) \quad (3)$$

The new hybrid index represents the following ratio:

$$NHI = |\sum_{i=1}^N IA_i - \sum_{i=1}^N AAD_i| / \sum_{i=1}^N AAD_i \quad (4)$$

At low U_g values the NHI is much higher than 1. However, at U_g values beyond 0.025 m/s it varies between 0 and 1. The NHI value characterizes the statistical non-uniformity in the measured signal. At the main regime transition velocity the signals are better ordered, i.e. statistically more uniform [17].

2.3. INFORMATION ENTROPY

The newly defined information entropy (IE) algorithm will be applied to temperature fluctuations recorded in an annularly aerated BC. The main originality is that it will be applied to AAD values extracted from 6 intervals consisting of 100 points from the recorded temperature fluctuations (600 points). Then the probability P_i for the occurrence of certain local temperature values and local AAD will be calculated by means of Eq. (1). The information amount IA_i will be calculated from Eq. (2). The information entropy (IE) is a product of both probability P_i and IA_i :

$$IE = P_i IA_i \quad (5)$$

The IE parameter is measured in bits and it varies between 0 and 1.

2.4. MAXIMUM INFORMATION ENTROPY

In the case of gas holdup fluctuations measured by means of a wire-mesh sensor [18], the fluctuations of the signal between the minimum and maximum values are divided into different zones with a progressively increasing height: 0.5 , 2×0.5 , 3×0.5 , 4×0.5 , etc. The maximum number of visits in a certain zone is determined. Fig. 1 below illustrates such a division. The maximum number of visits in a certain zone is presented on the right side of the figure in a grey box.

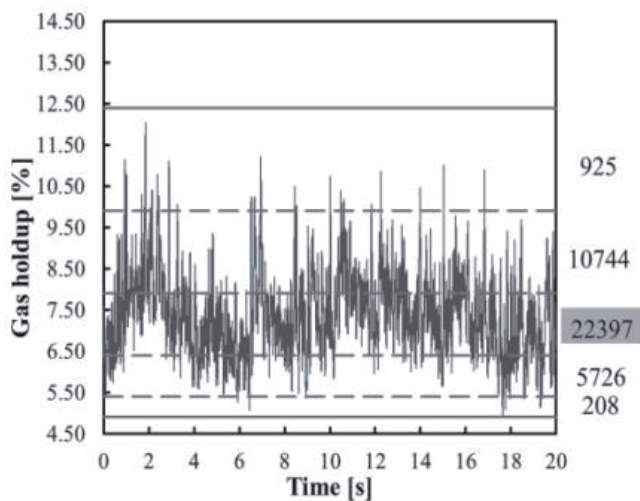


Fig. 1. Determination of maximum number of gas holdup visits in a single region in a large air-deionized water BC (0.4 m in ID).

Rys. 1. Określenie maksymalnej liczby wartości stopnia zatrzymania gazu obecnych w danym obszarze w kolumnie pracującej w układzie powietrze-woda dejonizowana (0,4 m średnicy).

Then Eqs. (2) is applied to calculate the probability as a ratio of this maximum number of visits divided by the practically possible maximum number visits (it was set at 30 000 visits based on analysis of different cases). The maximum information amount is calculated by means of Eq. (3) and the maximum information entropy (IE_{max}) is estimated by means of Eq. (5). Usually, the value of IE_{max} is much smaller than total IE .

3. EXPERIMENTAL SETUPS

3.1. MEASUREMENTS OF DIFFERENTIAL PRESSURE FLUCTUATIONS

The differential pressure (DP) fluctuations in a stainless steel column (0.102 m in ID; height: 2.4 m) operated with both nitrogen – tap water and nitrogen – ethanol (96 %) systems have been measured (at a sampling frequency of 100 Hz) at axial positions (z) of 0.65 and 1.15 m by means of a DP transducer (LABOM GmbH, Germany, range 0–1 bar). The other end of the DP transducer has been connected (by a common pipe) to the column top (see Fig. 2). This technique is nonintrusive since both ends of the DP transducer are mounted outside of the column. The clear liquid height has been kept constant at 1.7 m. A constant temperature has been maintained in the column (which was thermally insulated) by means of a thermostat. A perforated plate (PP) gas distributor consisting of 19 orifices with an ID of 1 mm has been used.

Before every measurement the gas flow rate has been pre-adjusted and then the waiting time (for flow stabilization) has been set at 120 s before the start of the real experiment. The KE algorithm (see section 2.1) has been successfully applied to the DP time series in order to extract useful hidden information about the U_g intervals of hydrodynamic stability.

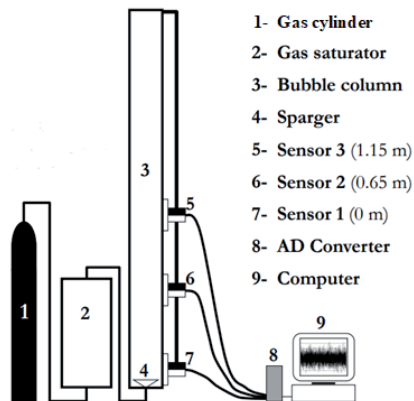


Fig. 2. Experimental BC facility for measuring the DP fluctuations in two gas-liquid systems.

Rys. 2. Schemat instalacji kolumny barbotażowej do pomiaru wahań ciśnienia różnicowego w dwóch układach gaz-ciecz.

3.2. MEASUREMENTS OF PHOTON COUNTS BY TOMOGRAPHIC SCANS

Nuclear gauge densitometry (NGD) facility has been used to record the photon counts in the middle of a BC (0.1 m in ID, 1.2 m in height) operated with an air-tap water systems at ambient conditions. Usually, such measurements are needed for estimating the radial gas holdup distribution at different axial positions. The gamma-ray source (Cs-137, 100 mCi) and the scintillation detector (cylindrical NaI crystal, 0.051×0.051 m) are mounted on a plate that could rotate around the column. In front of the scintillation detector has been placed a collimator ($(1.59 \times 10^{-3} \text{ m}) \times (4.8 \times 10^{-3} \text{ m})$). The photon count rate (based on a conversion from the output voltage) has been recorded by means of an automated data acquisition system. During every experiment, a focused beam of radiation has been transmitted from the source through the column walls and gas-liquid dispersion to the scintillation detector. The photon count fluctuations have been recorded at a sampling frequency of 50 Hz for a period of 300 s. NGD measures the spatial variation of the attenuation coefficient of gamma photons, which is linearly related to the gas holdup distribution. The schematic of the NGD facility and more details about it could be found in [19].

Computed tomography (CT) measurements have also been performed in a BC (0.162 m in ID, 2.5 m in height) operated with an air-therminol LT system at ambient conditions. The BC was equipped with a PP gas distributor (163 orifices $\times$ $\varnothing$ 1.32 mm, open area=1.09 %). The CT scanner uses a Cesium (Cs-137) encapsulated gamma-ray source with an activity of about 85 mCi. The array of five scintillation detectors and the sources are mounted on a gantry that can be rotated 360° around the column. Five scintillation detectors (made of NaI) have been used. They have covered the entire cross-section of the column. Each detector consists of a cylindrical 0.051×0.051 m NaI crystal, a photo multiplier and electronics, forming a 0.054×0.26 m cylindrical assembly. In each view, every detector acquires 7 projections covering a total angular span of 2.72° of the detector face. A total of 99 views were acquired, with 3.6° of angular shift after every view. Hence, 3465 projections (from $5 \times 7 \times 99$) were used to reconstruct the phase holdup distribution at each cross-sectional plane. The entire system is completely automated to acquire the photon count data needed for the reconstruction of the phase holdup distribution in a given cross-section. 10 000 photon counts at every U_g value studied have been obtained. More details are available in [20].

3.3. MEASUREMENTS OF GAS HOLDUP FLUCTUATIONS

The measurements of the aerated liquid height (or the bubbling bed height) have been performed by means of a buoyancy device (made of a stainless steel for air-deionized water system) installed vertically downwards on a rod [21]. The lowest point of the buoyancy probe was fixed at 0.535 m. This value determines the lowest clear liquid height that can be used. A picture of the buoyancy device is shown in Fig.3a. When the U_g value increases and the bubble bed becomes more aerated, the buoyancy rises along

with the bubble bed surface and the time-dependent data about the aerated height are recorded. The sampling frequency has been set at 25 Hz. Such measurements have been performed in a BC (0.1 m in ID, see Fig. 3b) operated with an air–deionized water system. The BC facility together with the measurement buoyancy technique are available at the Engler-Bunte Institute, KIT (Germany).

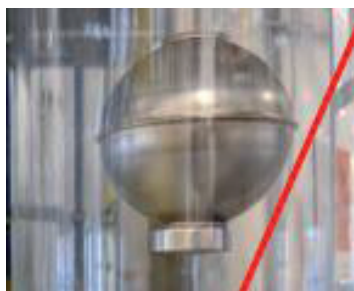


Fig. 3a. Photograph of the buoyancy device in an empty classical BC (0.1 m in ID).
The buoyancy device moves upwards on a rod with the liquid or gas-liquid dispersion.

Rys. 3a. Zdjęcie urządzenia wypornościowego w klasycznej kolumnie barbotażowej (0,1 m średnicy).
Urządzenie wypornościowe porusza się w górę po pręcie wraz z dyspersją cieczową lub gazowo-cieczową.

A PP gas sparger (85 orifices $\times$ $\varnothing$ 1.0 mm, open area = 0.85%) has been used. By means of an additional porous plate installed below the gas sparger, a uniform gas distribution has been ensured. If the porous plate is removed, a gas maldistribution can be observed at low U_g values. Below the PP gas sparger, a gas chamber (0.3 m in height) made of stainless steel has been installed. The clear liquid height H_0 has been fixed at 1.0 m. The gas holdup fluctuations have been treated by the NHI algorithm (see section 2.2) in order to identify precisely the hydrodynamically stable U_g ranges.

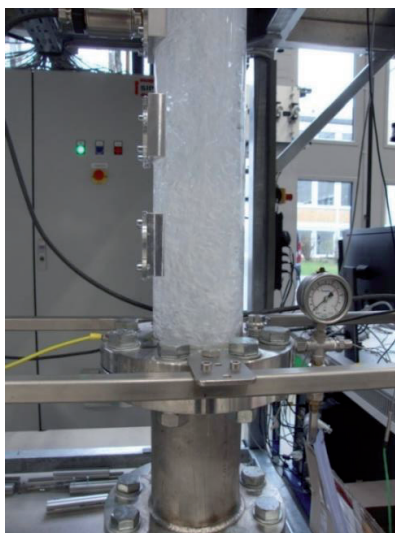


Fig. 3b. Photograph of the classical BC (0.1 m in ID) operated with an air-deionized water system.

Rys. 3b. Fotografia dolnej części klasycznej kolumny barbotażowej, pracującej w układzie powietrze-woda dejonizowana.

The gas holdup fluctuations have also been measured in a BC (0.15 m in ID) operated with an air-deionized water system at ambient conditions. The column was equipped with a PP gas distributor (14 orifices $\times$ $\varnothing$ 4.0 mm, open area = 1.0 %). The clear liquid height has been adjusted at 2.0 m. The time series (60 000 points) of the cross-sectional averaged gas holdup (recorded as percentage) in the BC have been measured by means of a conductivity wire-mesh sensor (Fig. 4). The wire-mesh sensor consisted of two electrode planes each with 24 stainless-steel wires of 0.2×10^{-3} m and 6.125×10^{-3} m distance between the wires. The distance between the planes was 4.0×10^{-3} m and the wires from different planes crossed each other at right angles. This arrangement gave 576 crossing points, 78 % of them inside the cross-section of the column. One plane of the electrodes acted as a transmitter, the other one as a receiver. The transmitter electrodes were activated by a multiplexing circuit in successive order and signals derived from the current measured at the receiver electrodes were stored. After one multiplexing cycle, a two-dimensional matrix of values was available, reflecting the conductivities between all crossing points of the electrodes of the two perpendicular planes. The signals of the matrix were converted into gas holdup data based on proper calibration measurements on the liquid-flooded and empty column, respectively. The wire-mesh sensor was always installed at an axial position of 1.3 m above the gas distributor. More details can be found in [18].



Fig. 4. Photograph of the applied wire-mesh sensor with an ID of 0.15 m.

Rys. 4. Fotografia zastosowanego czujnika siatkowego o średnicy wewnętrznej 0,15 m.

3.4. TEMPERATURE FLUCTUATIONS IN AN ANNULARLY AERATED BC

The measurements have been performed in a facility consisting of an air compressor, air dryer, air filter, mass flowmeter (F-202AI MFC from Bronkhorst High-Tech) and an annularly aerated BC (for its dimensions see Fig. 5). Air–deionized water system at ambient pressure and temperature was used. The water was purified in the deionizing facility and the air was dried and compressed in the CompAir facility. The deionized water was introduced in the BC by means of a peristaltic pump.

The annularly aerated BC consisted of two concentric tubes (cylinders) made of PVC. The hydrodynamic behavior of the bubbly flow between the two concentric tubes has been investigated. The inner diameter (ID) of the external tube was 0.192 m and the height was 2.05 m, while for the internal tube the ID was 0.134 m, the outer diameter was 0.140 m and the height was 1.5 m, respectively. The clearance (see Fig. 5) between the BC bottom and the lower edge of the internal tube was 0.07 m. In principle, in the inner tube important heat removal equipment (in case of a high-temperature operation) could be installed. The gas distributor was installed only in the annulus and it contained 12 porous cylindrical needles (see Fig. 5) with dimensions 2.6×10^{-2} m in height and 1.3×10^{-2} m in diameter, made of small glass beads glued with a resin. The cylindrical needles have been separated by a regular distance in the annular section between the column inner wall and the internal tube's outer wall (see Fig. 5) and they were reaching height of 8.5×10^{-2} m over the column's bottom. The pores diameter was 90 μm . The bubbles generated by the 12 nozzles were rising only in the annulus.

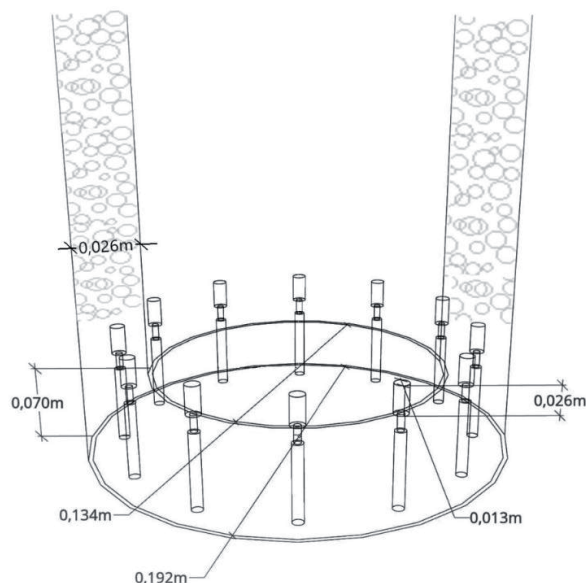


Fig. 5. Schematic of the lower part of the annularly aerated BC.

Rys. 5. Schemat dolnej części kolumny barbotażowej napowietrzanej pierścieniowo.

The initial (clear) liquid height was fixed at 1.05 m. In order to measure the temperature fluctuations a K-type thermocouple was used and was manufactured at the Institute's workshop. The thermocouple was located at an axial height (z) of 0.16 m above the bottom of the column. The temperature fluctuations were recorded with a time step of 1 second over a period of 10 minutes. Before every measurement the gas flow rate was pre-adjusted and then after 120 s (waiting time for flow stabilization) the signal recording started. The commercial thermocouples (for instance, from Omega Eng. (USA)) are also operating at a sampling frequency of 1 Hz. At the beginning and end of the measurement's day a water sample from the column was withdrawn and its temperature was measured by a standard thermometer. Then this temperature was compared with the reading of the K-type thermocouple. In most of the cases the temperature difference was only 0.1 °C. So, in this way it was confirmed that the thermocouple operates accurately. U_g values in the annulus in the range of 0.006 – 0.085 m/s were studied. The aerated bed heights were measured visually by means of a ruler glued to the column's wall in order to calculate the overall gas holdups.

4. RESULTS AND DISCUSSION

Most of the parameters characterizing the BC performance exhibit fluctuations at close (neighbouring) operating conditions. That is why, it is essential to introduce new parameters, which are stable in a certain U_g range and can be used for controlling and predicting the behavior of the gas-liquid dispersion in the column. In this section, such novel parameters extracted from different signals are summarized.

4.1. HYDRODYNAMICALLY STABLE AND SIMILAR CONDITIONS BASED ON DIFFERENTIAL PRESSURE FLUCTUATIONS

4.1.1. Nitrogen-ethanol system

In the case of the system nitrogen-ethanol (96 %) aerated in a BC (0.102 m in ID) equipped with a PP gas distributor (19 orifices $\times$ $\varnothing$ 1 mm), the hydrodynamic stabilities (stable operation) and hydrodynamic similarities are listed in table 1a. A hydrodynamic stability is detected when there are at least three practically equal KE values at three close U_g values. The identification of such a U_g range is very important since within such a stable zone the BC behavior is fully predictable and controllable. Hydrodynamic similarities exist when only two operating conditions are characterized with the same KE values. Some hydrodynamic similarities are easy to understand. For instance, table 1a shows that the KE values are similar at $U_g = 0.0206$ and 0.0287 m/s (see case 1). The other similarity is at $U_g = 0.0351$ and 0.0396 m/s (see case 2). These operating conditions fall in the same (homogeneous) flow regime, which is characterized with the same flow pattern and similar mean bubble diameter.

The hydrodynamic stability at U_g values of 0.0407 , 0.0454 and 0.0470 m/s (see case 3) is also easy to understand. The KE values are practically constant because all three U_g values belong to the same (transition) flow regime. Since these U_g values are beyond the main transition velocity U_{trans} , the practically constant KE values could be attributed to the constant holdup of the small bubbles (so-called dense phase holdup ε_{df}). According to the empirical correlation of Reilly et al. [22], the U_{trans} value is equal to 0.0259 m/s and the ε_{df} value is equal to 0.1352 . The ε_{df} value in the heterogeneous regime depends only on the physicochemical properties of the gas-liquid system [22]:

$$\varepsilon_{df} = 4.457 \left(\frac{\rho_G^{0.96}}{\rho_L} \sigma_L^{0.12} \right)^{0.5} \quad (6)$$

It is noteworthy that similar dependence has been reported in [23].

Table 1a. Summary of both the hydrodynamic stabilities and similarities in the system nitrogen-ethanol (96 %) aerated in a BC (0.102 m in ID) at ambient conditions

Tabela 1a. Zestawienie hydrodynamicznych stabilności i podobieństw w układzie azot-etanol (96%) w kolumnie o średnicy 0,102m w warunkach otoczenia.

Case No.	U_g values, m/s	KE values, bits/s	Characterization of close conditions
1	0.0206	5.2050	Hydrodynamic similarity of 2 conditions
	0.0287	5.1833	
2	0.0351	5.0654	Hydrodynamic similarity of 2 conditions
	0.0396	5.0531	
3	0.0407	5.2653	Hydrodynamic stability of 3 conditions
	0.0454	5.2556	
	0.0470	5.2625	
4	0.0499	5.4145	Hydrodynamic stability of 4 conditions
	0.0560	5.4208	
	0.0686	5.4076	
	0.0733	5.3967	
5	0.0816	5.5202	Hydrodynamic similarity of 2 conditions
	0.1078	5.5301	
6	0.0861	5.6461	Hydrodynamic stability of 4 conditions
	0.0917	5.6648	
	0.0969	5.6476	
	0.0971	5.6427	

The Sauter-mean bubble diameter d_s is also very weakly dependent on the U_g value. Wilkinson et al. [24] argue that $d_s \sim U_g^{-0.02}$. The d_s value characterizes mainly the mean diameter of the small bubbles. For instance, in case 3 the d_s values are 3.545 mm, 3.537 mm and 3.535 mm, i.e. they are practically constant. In case 4 the d_s values are again practically constant: $d_s=3.530$ mm, 3.522 mm, 3.508 mm and 3.503 mm. In case 6 similar constant d_s trend is observed: $d_s=3.492$ mm, 3.488 mm, 3.484 mm and 3.484 mm, respectively.

Another set of four stable KE values is observed at U_g values between 0.0499 m/s and 0.0733 m/s (see case 4). This U_g range is around the onset of the heterogeneous flow regime. There are another two similar KE conditions at U_g values of 0.0816 and 0.1078 m/s (see case 5). They fall in the heterogeneous flow regime. Finally, the last stability set of four constant KE values is observed at high U_g values (between 0.0861 and 0.0971 m/s, see case 6). Under these highly turbulent conditions, even slugs might be observed.

Fig. 6a shows the three sets of hydrodynamically stable conditions listed in Table 1a. The second hydrodynamically stable U_g range is the widest one. In this zone, the BC operates in a fully predictable mode. Fig. 6a shows that the KE values in the three hydrodynamically stable U_g ranges gradually increase, which is due to increased liquid turbulence in the column.

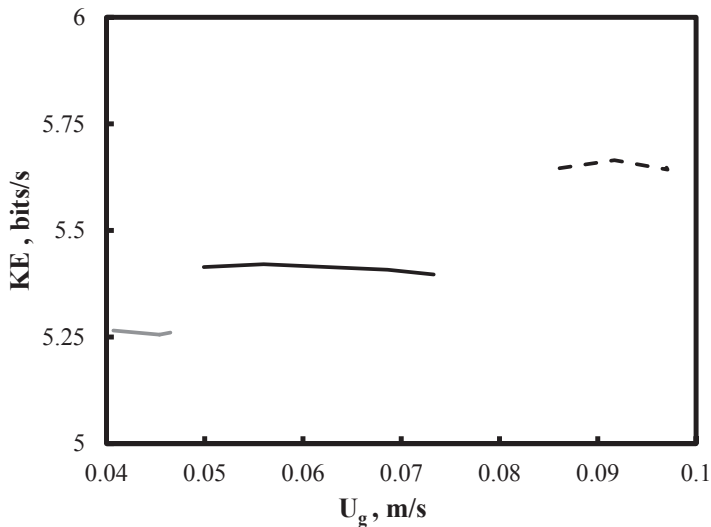


Fig. 6a. Graphical representation of the three hydrodynamically stable U_g ranges listed in table 1a.

Rys. 6a. Graficzne przedstawienie trzech zakresów hydrodynamicznej stabilności wymienionych w tabeli 1a.

In summary, there are three hydrodynamic similarities between neighboring conditions in the KE profile and three sets of KE data that are characterized with a hydrodynamic stability. The stability conditions are the most interesting from the practical point of view. They occur beyond the main transition velocity U_{trans} (0.026 m/s), i.e. when the bubble coalescence begins and when the dense-phase gas holdup ε_{df} becomes constant [25]. The large bubbles are not stable and frequently they break up. It is reasonable to assume that in the identified stability conditions the break-up phenomenon prevails and mainly small bubbles (even in the column core) are observed. It is noteworthy that every new stability set of constant KE values is characterized with somewhat higher KE values, i.e. higher degree of chaotic and unpredictable behavior of the gas-liquid dispersion. So, the first hydrodynamic stability in case 4 is recommended for the best control of the BC performance. It falls in the transition flow regime.

4.1.2. Nitrogen-tap water system

In the case of nitrogen-tap water system, three U_g ranges characterized with hydrodynamic stability have been found. Table 1b shows that the first U_g range spans from 0.0206 m/s to 0.0308 m/s. It falls in the homogeneous flow regime since the first transition velocity U_{trans} occurs at 0.029 m/s [22]. The constant KE values in case 1 imply that the small bubble diameter is constant as predicted by Wilkinson et al. [24]. The second U_g range of hydrodynamic stability spans from 0.0659 m/s to 0.0780 m/s, i.e. in the heterogeneous flow regime. Again, the constant KE values in this U_g range can be explained with the constant dense phase holdup ε_{df} (0.1295) in this regime. The KE values start gradually to increase in comparison with case 1. It is noteworthy that the hydrodynamic stability in cases 1 and 2 comprises three U_g values. The third hydrodynamic stability range covers the U_g values from 0.0824 m/s to 0.0922 m/s. It is characterized with the highest KE values among the three hydrodynamic stability ranges. If hydrodynamic stability is needed in the homogeneous flow regime, then case 1 is recommended. On the contrary, when hydrodynamic stability in the heterogeneous flow regime is needed, then case 2 is recommended due to the lower KE values in comparison with case 3.

Table 1b. Summary of both the hydrodynamic stabilities and similarities in the system nitrogen-tap water aerated in a BC (0.102 m in ID) at ambient conditions

Tabela 1b. Zestawienie hydrodynamicznych stabilności i podobieństw w układzie azot-woda krańowa w kolumnie o średnicy 0,102 m w warunkach otoczenia.

Case No.	U_g values, m/s	KE values, bits/s	Characterization of close conditions
1	0.0206	5.1758	Hydrodynamic stability of 3 conditions
	0.0288	5.1839	
	0.0308	5.1988	
2	0.0659	5.7601	Hydrodynamic stability of 3 conditions
	0.0680	5.7919	
	0.0780	5.7711	
3	0.0824	6.2753	Hydrodynamic stability of 3 conditions
	0.0849	6.2368	
	0.0922	6.2750	

Fig. 6b shows the three sets of hydrodynamically stable conditions listed in table 1b. The first hydrodynamically stable U_g range is the smoothest one. In this zone, the BC operates in a fully predictable mode. Fig. 6b shows also that the KE values in the three hydrodynamically stable U_g ranges gradually increase, which is due to the increased liquid turbulence in the column. In comparison with Fig. 6a, it is observed that in a nitrogen-tap water system, there is no long U_g range of hydrodynamic stability and two of the intervals are not so smooth.

4.2. HYDRODYNAMICALLY STABLE CONDITIONS BASED ON PHOTON COUNTS ANALYSIS

It has been found that when the KE values are extracted from photon count fluctuations recorded by means of NGD [19] in an air-deionized water BC (0.1 m in ID), one set of hydrodynamically stable conditions and two sets of hydrodynamically similar conditions are observed. Table 2 shows that at $U_g = 0.04, 0.06$ and 0.08 m/s the KE values are more or less constant. This defines the first U_g range of hydrodynamic stability. All three U_g values fall in the heterogeneous flow regime since $U_{trans}=0.029$ m/s [22]. At $U_g=0.025$ m/s and 0.05 m/s similar KE values are observed and since the two

U_g values fall in the homogeneous and transition regimes this implies a similarity in the photon count fluctuations or maybe mean bubble sizes but not the flow patterns. Table 2 shows that the last hydrodynamic similarity occurs at $U_g=0.045$ m/s and 0.07 m/s. In this case, both U_g values fall in the heterogeneous flow regime.

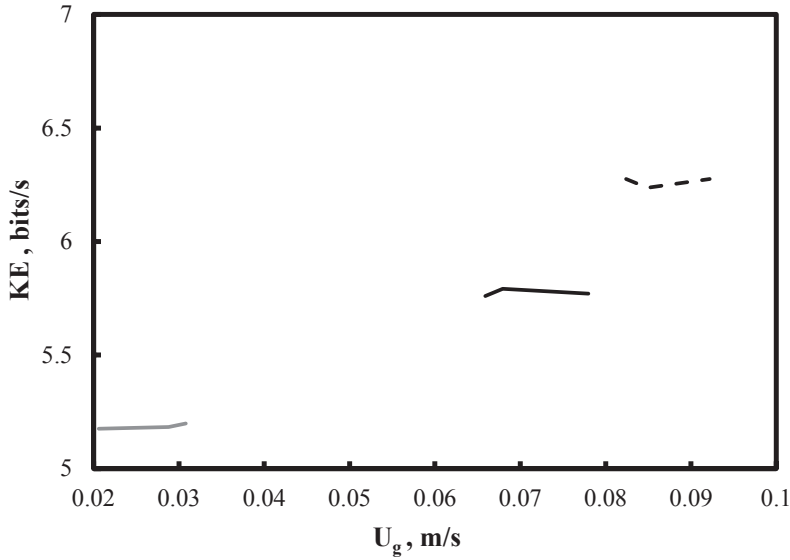


Fig. 6b. Graphical representation of the three hydrodynamically stable U_g ranges listed in table 1b.

Rys. 6b. Graficzne przedstawienie trzech zakresów hydrodynamicznej stabilności wymienionych w tabeli 1b.

In the case of Computed Tomography (CT) [20] measurements in a BC (0.162 m in ID) operated with an air-therminol LT system at ambient conditions, Table 2 shows that two U_g ranges of hydrodynamic stability are observed. The first U_g range spans from 0.03 m/s to 0.08 m/s. It covers the transition and heterogeneous flow regimes since the $U_{trans}=0.029$ m/s for air-therminol LT system [22]. The first U_g range coincides with the one identified based on the NGD measurements in an air-deionized water BC (0.1 m in ID). The second hydrodynamically stable U_g range spans from 0.10 m/s to 0.14 m/s. Cases 2 and 3 from table 2 are graphically shown in Fig. 7.

Table 2. Summary of both the hydrodynamic stabilities and similarities based on photon count analysis in the system air-deionized water (NGD, BC diam.=0.10 m in ID) and air-therminol LT (CT, BC diam.=0.162 m in ID).

Tabela 2. Zestawienie hydrodynamicznych stabilności i podobieństw na podstawie analizy zliczeń fotonów w układach powietrze-woda dejonizowana i powietrze-terminol.

Case No.	U_g values, m/s	KE values, bits/s	Characterization of close conditions
1	0.04	4.2914	Hydrodynamic stability of 3 conditions
NGD	0.06	4.2534	
	0.08	4.2650	
2	0.03	0.3275	Hydrodynamic stability of 5 conditions
CT	0.04	0.3520	
	0.05	0.3328	
	0.06	0.3431	
	0.08	0.3711	
3	0.10	0.7381	Hydrodynamic stability of 4 conditions
CT	0.11	0.7414	
	0.13	0.7662	
	0.14	0.7540	

4.3. HYDRODYNAMICALLY STABLE CONDITIONS BASED ON GAS HOLDUP FLUCTUATIONS ANALYSIS

The gas holdup fluctuations have been recorded by means of a buoyancy device [21] in an air-deionized water BC (0.1 m in ID) operated at ambient conditions. Based on the extracted values of the new hybrid index (NHI), three U_g ranges with hydrodynamically stable conditions have been identified. Table 3 shows that the first U_g range comprises three operating conditions and falls in the heterogeneous flow regime (from $U_g = 0.0458$ m/s to $U_g = 0.0493$ m/s). The U_{trans} value for an air-deionized water system is equal to 0.029 m/s [22]. The second U_g range falls also in the heterogeneous flow regime (from $U_g = 0.0511$ m/s to $U_g = 0.0564$ m/s). The third U_g range with hydrodynamically stable operating conditions falls in the slug flow regime (from $U_g = 0.0846$ m/s to $U_g = 0.1057$ m/s). That is why, the NHI values are practically constant.

Table 3. Summary of both the hydrodynamic stabilities and similarities based on gas holdup fluctuations in the system air-deionized water (BC diam.=0.1 m) and air-benzonitrile (BC diam.=0.3 m)

Tabela 3. Zestawienie hydrodynamicznych stabilności i podobieństw na podstawie wahań stopnia zatrzymania gazu w układach powietrze-woda dejonizowana i powietrze-benzonitryl.

Case No.	U_g values, m/s	NHI values, –	Characterization of close conditions
1	0.0458	0.6946	Hydrodynamic stability of 3 conditions
Water	0.0476	0.6990	
	0.0493	0.7097	
2	0.0511	0.7501	Hydrodynamic stability of 4 conditions
Water	0.0528	0.7488	
	0.0546	0.7384	
	0.0564	0.7469	
3	0.0846	0.8826	Hydrodynamic stability of 6 conditions
Water	0.0881	0.8900	
	0.0916	0.8863	
	0.0951	0.8979	
	0.0987	0.9031	
	0.1057	0.9044	
4	0.0618	0.9045	Hydrodynamic stability of 8 conditions
Benzo-nitrile	0.0637	0.9069	
	0.0680	0.8958	
	0.0741	0.9025	
	0.0803	0.9057	
	0.0849	0.9074	
	0.0865	0.9098	
	0.0927	0.9136	

In the case of air-benzonitrile system aerated in a larger BC (0.3 m in ID), only one U_g range with hydrodynamically stable conditions has been identified. In the slug flow regime (U_g values from 0.0618 m/s to 0.0927 m/s) the NHI values are practically constant. There are no any other hydrodynamic stabilities or similarities. The U_{trans} value for an air-benzonitrile system is equal to 0.026 m/s [22].

Fig. 7 shows graphically the three hydrodynamically stable U_g ranges in an air-deionized water system, which are listed in table 3. In addition, the hydrodynamically stable conditions in the system air-benzonitrile are exhibited. It is clear that they are practically constant and this fact could be explained with the stability of the small bubble gas holdup in the heterogeneous regime. Fig. 7 shows that in the case of an air-deionized water system the NHI values above $U_g=0.08$ m/s are practically the same as the ones for the air-benzonitrile system. In this figure are also shown the CT values (air-therminol LT) from table 2, which are also practically constant.

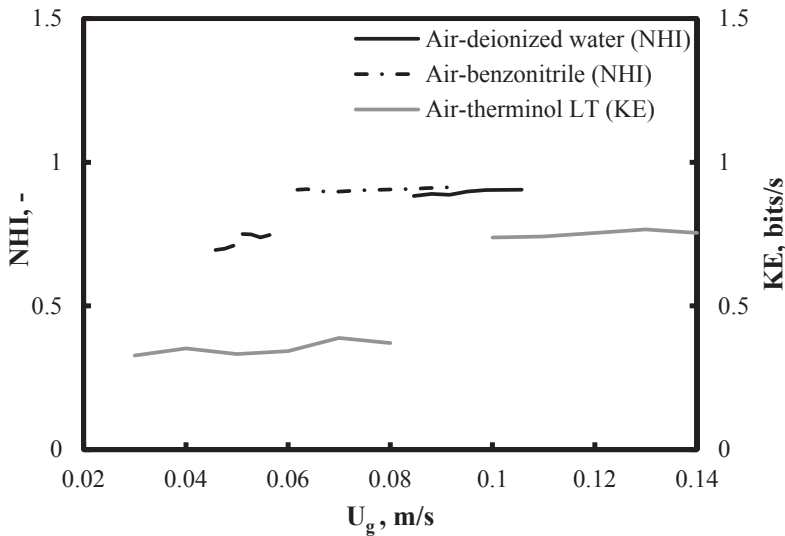


Fig. 7. Graphical representation of the 3 hydrodynamically stable U_g ranges in air-deionized water and a stability set in air-benzonitrile system listed in table 3 and cases 2 and 3 (air-therminol LT) from table 2.

Rys. 7. Graficzne przedstawienie trzech zakresów hydrodynamicznej stabilności w układzie powietrze-woda dejonizowana oraz jeden zakres stabilności w układzie powietrze-benzonitryl wymienionych w tabeli 3 oraz przypadki 2 i 3 (układ powietrze-terminol) z tabeli 2.

In table 4 are summarized the five hydrodynamically stable conditions obtained from IE_{max} values extracted from gas holdup fluctuations recorded by a wire-mesh sensor in an air-deionized water system. Five practically constant IE_{max} values are observed in the heterogeneous regime and this implies that slugs are being formed at these high

U_g values due to the relatively narrow column diameter (0.15 m). The U_{trans} value for an air-deionized water system is equal to 0.029 m/s [22].

Table 4. Summary of the hydrodynamically stable conditions based on gas holdup data (in an air-de-ionized water system) from a wire-mesh sensor.

Tabela 4. Zestawienie warunków hydrodynamicznej stabilności opartych na wartościach stopnia zatrzymania gazu (w układzie wody dejonizowanej powietrzem) z czujnika siatkowego.

Case No.	U_g values, m/s	IE_{max} values, bits	Characterization of close conditions
1	0.0788	0.1334	Hydrodynamical stability of 5 conditions
	0.1009	0.1420	
	0.1124	0.1392	
	0.1239	0.1392	
	0.1344	0.1351	

4.4. HYDRODYNAMICALLY STABLE AND SIMILAR CONDITIONS BASED ON TEMPERATURE FLUCTUATIONS IN AN ANNULARLY AERATED BC

When the total IE values are extracted from temperature fluctuations recorded in an annularly aerated BC (annular gap: 0.026 m) operated with an air-deionized water system at ambient conditions, then only one hydrodynamically stable U_g range is observed. Table 5 shows that it spans from 0.0128 m/s to 0.0319 m/s, i.e. in the homogeneous flow regime. The U_{trans} value for an air-deionized water system is equal to 0.029 m/s [22]. Six practically constant IE values are observed. In addition, three sets of hydrodynamically similar conditions are detected. The first hydrodynamic similarity is between $U_g = 0.0064$ m/s and 0.0349 m/s. These conditions fall in the homogeneous flow regime and the IE values are practically constant at about 0.59 bits. The second hydrodynamical similarity is observed in the heterogeneous regime: at $U_g = 0.0555$ m/s and 0.0758 m/s. The IE values are practically constant at about 0.680 bits. The third hydrodynamical similarity occurs at $U_g = 0.0583$ m/s and 0.0735 m/s. The IE values are practically constant at about 0.635 bits.

Table 5. Summary of both the hydrodynamic stabilities and similarities based on temperature fluctuations in an annularly aerated BC operated with an air-deionized water system

Tabela 5. Zestawienie hydrodynamicznych stabilności i podobieństw opartych na wahaniach temperatury w kolumnie barbotażowej napowietrzanej pierścieniowo, pracującej w układzie powietrze-woda dejonizowana.

Case No.	U_g values, m/s	IE values, bits	Characterization of close conditions
1	0.0128	0.7543	Hydrodynamic stability of 6 conditions
	0.0160	0.7643	
	0.0223	0.7526	
	0.0255	0.7565	
	0.0287	0.7465	
	0.0319	0.7685	
2	0.0064	0.5924	Hydrodynamic similarity of 2 conditions
	0.0349	0.5929	
3	0.0555	0.6800	Hydrodynamic similarity of 2 conditions
	0.0758	0.6857	
4	0.0583	0.6341	Hydrodynamic similarity of 2 conditions
	0.0735	0.6388	

CONCLUSIONS

The identification of hydrodynamically stable conditions in bubble columns (BCs) is very important for their successful operation and the reliable control of their behavior. In this work, the following hydrodynamically stable conditions based on various recorded signals (differential pressure fluctuations, photon counts, gas holdup fluctuations and temperature fluctuations) and different parameters (KE, NHI and IE) have been detected.

- In the case of DP fluctuations in a nitrogen-ethanol (96 %) and nitrogen-tap water systems aerated in a BC (0.102 m in ID), based on the KE values three different sets of hydrodynamically stable conditions have been identified.
- In the case of KE values extracted from photon counts recorded in an air-deionized water BC (0.1 m in ID) and photon counts recorded in an air-therminol BC (0.162 m in ID), the same hydrodynamically stable U_g range (0.03 m/s – 0.08 m/s) has been detected. One additional set of hydrodynamically stable conditions has been found for the air-therminol LT system.
- The new hybrid indices (NHI) extracted from gas holdup fluctuations in an air-deionized water BC (0.1 m in ID) and in an air-benzonitrile BC (0.3 m in ID) are capable of identifying one U_g range of hydrodynamic stability. In the first case it falls in the heterogeneous regime, while in the second it falls in the slug flow regime. The maximum information entropies extracted from data measured by a wire-mesh sensor are capable of identifying one hydrodynamically stable zone.
- In an annularly aerated BC (annular gap: 0.026 m) operated with an air-deionized water system, the information entropies (IE) are capable of identifying only one U_g range of hydrodynamic stability.

The identified hydrodynamically stable conditions are very useful for selecting an optimal operational U_g range of the BC, which is characterized with better control and predictability. For instance, in the case of KE values, it should be selected the U_g range with the lower KE values. This practical rule should be applied by considering the need to operate the column either in the homogeneous or heterogeneous flow regimes.

SYMBOLS – OZNACZENIA

<i>AAD</i>	– average absolute deviation, mbars or – średnie odchylenie bezwzględne
<i>b</i>	– number of steps before two vectors deviate from each other, – liczba kroków, zanim dwa wektory odchylią się od siebie
<i>b_{avg}</i>	– average number of vector pairs with a distance smaller than AAD, – średnia liczba par wektorów o odległości mniejszej niż AAD
<i>IA</i>	– information amount, bits ilość informacji
<i>IE</i>	– information entropy, bits entropia informacji
<i>IE_{max}</i>	– maximum information entropy, bits maksymalna entropia informacji
<i>KE</i>	– Kolmogorov entropy, bits/s entropia Kołmogorowa
<i>N</i>	– total number of points in time series, – łączna liczba punktów w szeregach czasowych
<i>NHI</i>	– new hybrid index, – nowy indeks hybrydowy
<i>P</i>	– probability for repetition of certain value or maximum visits in a region, –

	prawdopodobieństwo powtórzenia określonej wartości lub maksymalnej liczby pobytów w regionie
U_g	– superficial gas velocity, m/s powierzchniowa prędkość gazu
U_{trans}	– transitional gas velocity, m/s przejściowa prędkość gazu
x	– point in the time series, – punkt w szeregu czasowym
x_{mean}	– mean of all points in the time series, – średnia wszystkich punktów w szeregach czasowych
z	– axial position, m położenie osiowe
ε_{df}	– dense-phase gas holdup, – stopień zatrzymania gazu “małych pęcherzyków
ρ_G	– gas density, kg/m ³ gęstość gazu
ρ_L	– liquid density, kg/m ³ gęstość cieczy
σ_L	– liquid surface tension, N/m napężenie powierzchniowe cieczy

ABBREVIATIONS – SKRÓTY

BC	– bubble column kolumna barbotażowa
BSD	– bubble size distribution rozkład średnic pęcherzyków
CT	– computed tomography tomografia komputerowa
ID	– inner diameter średnica wewnętrzna
NGD	– nuclear gauge densitometry densytometria jądrowa
PP	– perforated plate płyta perforowana

REFERENCES – PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Barati-Harooni, A., Jamialahmadi, M., 2021. Experimental investigation and correlation of the effect of carbon nanotubes on bubble column fluid dynamics: gas holdup, flow regime transition, bubble size and bubble rise velocity. *Int. J. Multiph. Flow*, 139, 103647. DOI: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2021.103647.
- [2] Kantarci, N., Borak, F., Ulgen, K. O., 2005. Bubble column reactors. *Process Biochem.*, 40 (7), 2263–2283. DOI: 10.1016/j.procbio.2004.10.004.

- [3] Manjrekar O. N., Duduković, M. P., 2019. Identification of flow regime in a bubble column reactor with a combination of optical probe data and machine learning technique. *Chem. Eng. Sci.*, X(2), 100023, DOI: 10.1016/j.cesx.2019.100023.
- [4] Vial, C., Poncin, S., Wild, G., Midoux, N., 2001. A simple method for regime identification and flow characterisation in bubble columns and airlift reactors. *Chem. Eng. Process.*, 40(2), 135–151, 2001, DOI: 10.1016/S0255-2701(00)00133-1.
- [5] Nedeltchev, S., Hampel, U., Schubert, M., 2016. Investigation of the radial effect on the transition velocities in a bubble column based on the modified shannon entropy. *Chem. Eng. Res. Des.*, 115, 303–309. DOI: 10.1016/j.cherd.2016.08.011.
- [6] Lucas D., Ziegenhein, T., 2019. Influence of the bubble size distribution on the bubble column flow regime. *Int. J. Multiph. Flow*, 120, 103092, DOI: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2019.103092.
- [7] Olmos, E., Gentric, C., Poncin, S., Midoux, N., 2003. Description of flow regime transitions in bubble columns via laser Doppler anemometry signals processing. *Chem. Eng. Sci.*, 58 (9), 1731–1742, DOI: 10.1016/S0009-2509(03)00002-2.
- [8] Leonard, C., Ferrasse, J.-H., Boutin, O., Lefevre, S., Viand, A., 2015. Bubble column reactors for high pressures and high temperatures operation. *Chem. Eng. Res. Des.*, 100, 391–421, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2015.05.013>.
- [9] De Swart, J. W. A., Van Vliet, R. E., Krishna, R., 1996. Size, structure and dynamics of ‘large’ bubbles in a two-dimensional slurry bubble column. *Chem. Eng. Sci.*, 51 (20), 4619–4629, DOI: 10.1016/0009-2509(96)00265-5.
- [10] Bhole, M. R., Joshi, J. B., 2005. Stability analysis of bubble columns: predictions for regime transition. *Chem. Eng. Sci.*, 60 (16), 4493–4507, DOI: 10.1016/j.ces.2005.01.004.
- [11] Krishna, R., 2000. A scale-up strategy for a commercial scale bubble column slurry reactor for fischer-tropsch synthesis. *Oil Gas Sci. Technol.*, 55 (4), 359–393, DOI: 10.2516/ogst:2000026.
- [12] Nedeltchev, S., Top, Y., Hlawitschka, M., Schubert, M., Bart, H.-J., 2020. Identification of the regime boundaries in bubble columns based on the degree of randomness in the signals. *Can. J. Chem. Eng.*, 98(7), 1607–1621, DOI: 10.1002/cjce.23719.
- [13] Besagni, G., Inzoli, F., 2017. The effect of liquid phase properties on bubble column fluid dynamics: gas holdup, flow regime transition, bubble size distributions and shapes, interfacial areas and foaming phenomena. *Chem. Eng. Sci.*, 170, 270–296, DOI: 10.1016/j.ces.2017.03.043.
- [14] Gan, Z. W., Yu, S. C. M., Law, A. W. K., 2011. Hydrodynamic stability of a bubble column with a bottom-mounted point air source. *Chem. Eng. Sci.*, 66, 5338–5356, DOI: 10.1016/j.ces.2011.07.032.
- [15] Van den Bleek, C. M., Schouten, J. C., 1993. Deterministic chaos: a new tool in fluidized bed design and operation. *Chem. Eng. J.*, 53, 75-87.
- [16] Schouten, J. C., Takens, F., Van den Bleek, C. M., 1994. Maximum-likelihood estimation of the entropy of an attractor, *Phys. Rev. E Stat. Phys Plasmas Fluids Relat. Interdisc. Top.*, 49, 126-129.
- [17] Letzel, H. M., Schouten, J. C., Krishna, R., Van den Bleek, C. M., 1997. Characterization of regimes and regime transitions in bubble columns by chaos analysis of pressure fluctuations. *Chem. Eng. Sci.*, 52, 4447-4459.

- [18] Nedeltchev, S., Rabha, S., Hampel, U., Schubert, M., 2015. A new statistical parameter for identifying the main transition velocities in bubble columns. *Chem. Eng. Techn.*, 38(11), 1940-1946, DOI: 10.1002/ceat.201400728.
- [19] Nedeltchev, S., Shaikh, A., Al-Dahhan, M., 2011. Flow regime identification in a bubble column via nuclear gauge densitometry and chaos analysis. *Chem. Eng. Techn.*, 34(2), 225-233, DOI: 10.1002/ceat.201000308.
- [20] Nedeltchev, S., Shaikh, A., Al-Dahhan, M., 2006. Flow regime identification in a bubble column based on both statistical and chaotic parameters applied to computed tomography data. *Chem. Eng. Techn.*, 29(9), 1054-1060, DOI: 10.1002/ceat.200600162.
- [21] Mörs, F., Ortloff, F., Graf, F., Kolb, T., 2019. Hydrodynamik in blasensäulen-messung von relativem gasgehalt und blasengröße. *Chemie Ingenieur Tech.*, 91, 1059–1065.
- [22] Reilly, I. G., Scott, D. S., De Bruijn, T. J. W., MacIntyre, D., 1994. The role of gas phase momentum in determining gas holdup and hydrodynamic flow regimes in bubble column operations. *Can. J. Chem. Eng.*, 72, 3-12.
- [23] Wilkinson, P. M., Spek, A. P., Van Dierendonck, L. L., 1992. Design parameters estimation for scale up of high pressure bubble columns. *AIChE J.*, 38, 544-554.
- [24] Wilkinson, P. M., Haringa, H., Van Dierendonck, L. L., 1994. Mass transfer and bubble size in a bubble column under pressure. *Chem. Eng. Sci.*, 49, 1417-1427.
- [25] Krishna, R., Ellenberger, J., 1996. Gas holdup in bubble column reactors operating in the churn-turbulent flow regime. *AIChE J.* 42, 2627-2634.

STOYAN NEDELTCHEV, JAKUB KATERLA

WYZNACZENIE ŁATWO PRZEWIDYWALNYCH I HYDRODYNAMICZNIE STABILNYCH WARUNKÓW W RÓŻNYCH KOLUMNACH BARBOTAŻOWYCH

Niezawodna i stabilna hydrodynamicznie praca kolumn barbotażowych (BC) jest niezwykle istotna dla ich skutecznego projektowania, kontroli i zwiększania skali. W heterogenicznym reżimie przepływu (FR) występują dwa konkurencyjne procesy: koalescencja (łączenie) i rozpad pęcherzyków. Zjawiskiem pożądanym jest równowaga między tymi procesami, jednak w wielu przypadkach jeden z wymienionych procesów przeważa. Złączone pęcherzyki o dużych rozmiarach są niestabilne i często rozpadają się na mniejsze pęcherzyki o większej stabilności. W niniejszej pracy warunki hydrodynamicznej stabilności, definiowane jako te stosunkowo bliskie powierzchniowej prędkości gazu U_g , charakteryzowano przez kilka (3-8) praktycznie stałych wartości oznaczanych parametrów (entropia Kołmogorowa (KE), nowy indeks hybrydowy (NHI), czy entropia informacji (IE)). W większości z zidentyfikowanych przypadków, zakresy hydrodynamicznej stabilności zawierają trzy lub cztery wartości U_g . Praktycznie stałe wartości badanych parametrów zostały przypisane do stałego stopnia zatrzymania „małych pęcherzyków” w heteroreżimie. Warunki hydrodynamicznego podobieństwa zostały zidentyfikowane we wszystkich trzech reżimach. Warunki te odpowiadają dwóm różnym wartościom U_g , które są charakteryzowane przez te same wartości badanych parametrów. Gdy wartości U_g należą do różnych reżimów, to podobieństwa są powiązane z podobnymi fluktuacjami sygnałów.

Analizowano cztery różne przypadki. W pierwszym wartości KE pozyskano z pomiarów ciśnienia różnicowego rejestrowanych w kolumnie o średnicy 0,102 m, pracującej w układzie azot-etanol (96 %) lub azot-woda kranowa. W przypadku etanolu zidentyfikowano trzy zakresy U_g hydrodynamicznie stabilne oraz trzy zakresy hydrodynamicznego podobieństwa. W przypadku wody kranowej, wyznaczono również trzy przedziały hydrodynamicznej stabilności.

W kolejnym przypadku wartości KE ekstrahowano ze zliczeń fotonów mierzonych za pomocą densytometrii jądrowej w kolumnie (0,10 m średnicy; azot-woda kranowa). Zidentyfikowano trzy zakresy hydrodynamicznej stabilności występujące w reżimie heterogenicznym. Ponadto oznaczono jeden zakres hydrodynamicznej stabilności na podstawie danych, pochodzących z czujnika siatkowego drucianego. W układzie powietrze-terminol LT w kolumnie o średnicy równej 0,162 m znaleziono te same zakresy U_g dla warunków hydrodynamicznej stabilności. Ponadto w wyższych wartościach powierzchniowej prędkości gazu wyznaczono jeden dodatkowy przedział hydrodynamicznej stabilności (w reżimie przepływu tłokowego – wysokie wartości U_g).

W trzecim przypadku wartości NHI pozyskano ze zmian stopnia zatrzymania gazu mierzonego za pomocą urządzenia wypornościowego. Badanie prowadzono w układzie powietrze-woda dejonizowana w kolumnie o średnicy 0,1 m. W reżimie heterogenicznym zidentyfikowano trzy zestawy warunków hydrodynamicznej stabilności. W większej kolumnie o średnicy wewnętrznej 0,3 m, pracującej w układzie powietrze-benzonitryl, oznaczono jeden zakres U_g hydrodynamicznie stabilny.

Ostatecznie, czwarty z parametrów – IE – ekstrahowano z pomiarów temperatur rejestrowanych w napowietrzanej pierścieniowo kolumnie. Zidentyfikowano jeden hydrodynamicznie stabilny zakres U_g w homogenicznym reżimie przepływu i trzy zakresy hydrodynamicznego podobieństwa w różnych reżimach przepływu.

Received: 08.11.2021

Accepted: 23.12.2021

JANUSZ J. MALINOWSKI¹, WOJCIECH PUDŁO²

MESOPOROUS MAGNESIUM OXIDE XEROGELS – SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS

¹Institute of Chemical Engineering, Polish Academy of Sciences, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

²Silesian University of Technology, Department of Chemical Engineering and Process Design,
ul. Ks. M. Strzody 7, 44-100 Gliwice

The paper presents the results of a study on the synthesis of magnesium oxide xerogels. In the synthesis, the sol-gel method was used, in which magnesium methoxide was applied as a magnesium precursor. The obtained magnesium hydroxide was subjected to the thermal dehydration process to obtain magnesium oxide particles. The influence of xylene addition during magnesium methoxide hydrolysis on the structure of the magnesium hydroxide and oxide was investigated.

Keywords: magnesium oxide, xerogel, sol-gel, nanomaterials, MgO crystallite

W pracy przedstawiono wyniki badań nad syntezą cząstek kserożeli tlenku magnezu. W procesie syntezy zastosowano metodę zol-żel, w której wykorzystano metanolan magnezu jako prekursor tlenku magnezu. Otrzymany wodorotlenek magnezu poddano procesowi termicznej dehydratacji w celu otrzymania tlenku magnezu. Zbadano wpływ dodatku ksylenu na strukturę wodorotlenku i tlenku magnezu.

Słowa kluczowe: tlenek magnezu, kserożel, zol-żel, nanomateriały, kryształit MgO

1. INTRODUCTION

The rapid development of nanomaterial chemistry observed in recent years results in the synthesis of nanocrystalline metal oxides with unique sorption and catalytic properties [1-5]. These materials have enhanced surface area, high porosity, and crystallite sizes in the range of 1-10 nm. One such material is nanocrystalline magnesium oxide, which belongs to the group of basic oxides, that occurs naturally as periclase. The nanoparticles of magnesium oxide are used in catalysis, adsorption, and destructive adsorption or chemical adsorption with the simultaneous decomposition of the adsorbate

[6-14]. The unique properties of magnesium oxide nanoparticles are related to the parameters of the texture of the material, small crystallite size, and thus high reactivity [15].

The magnesium oxide is generally obtained in the process of thermal decomposition of magnesium hydroxide or magnesium carbonate [16-17]. An alternative approach to synthesize mesoporous magnesium oxide is a sol-gel method, which uses magnesium alkoxides as metal precursors [8, 18-20]. This process comprises hydrolysis of the magnesium alkoxide in an alcohol solution, removal of the solvent from the wet gel, and then thermal dehydration of the hydroxide to obtain magnesium oxide [21].

Herein, we have synthesized xerogels of highly crystalline magnesium oxide by sol-gel method, with xylene addition during hydrolysis of magnesium methoxide. The effect of the addition of xylene on the structure of magnesium hydroxide and magnesium oxide was investigated.

2. EXPERIMENTAL

2.1. SYNTHESIS OF MAGNESIUM HYDROXIDE XEROGELS

Xerogels of magnesium hydroxide, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ were prepared according to the procedure proposed in [21]. Magnesium methoxide, $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ was used as a precursor of magnesium. Two 0.4 M solutions of $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ in methanol and methanol with xylene (volume ratio 0.94) were prepared. Additionally, 0.8 M water solutions in methanol and methanol with xylene were prepared. The volume ratio of xylene to methanol was 0.32 and 0.94. In each experiment, 15 ml of the appropriate water solution was stirred in the flask with a magnetic stirrer, and then, 15 ml of a solution of magnesium methoxide was added by pipette. The samples were determined as follows x-KM-y, where x is the mole ratio of water to magnesium methoxide and y is the volume ratio of xylene to methanol. The composition of solutions used for the synthesis of xerogels of magnesium hydroxide is presented in Table 1.

Table 1. Composition of solutions used for the synthesis of magnesium hydroxide.

Tabela 1. Zestawienie składów roztworów zastosowanych w syntezie wodorotlenku magnezu.

COMPOSITION OF SOLUTIONS	2-KM-0	2-KM-0.32	2-KM-0.63
$\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ in methanol/xylene	0.4 M; 15 mL	0.4 M; 15 mL	0.4 M; 15 mL
H_2O in methanol/ xylene	0.8 M; 15 mL	0.8 M; 15 mL	0.8 M; 15 mL
xylene/methanol (vol.) in H_2O solution	0	0	0.32
xylene/methanol(vol.) in $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ solution	0	0.94	0.94
xylene/methanol (vol.) for mixture	0	0.32	0.63

The mixture was vigorously stirred until the start of the gelation process was observed. The resulting gels were subjected to aging in sealed tubes for three days. After that time, the gels were dried in the following manner: at ambient in the open flask for three days, under vacuum at ambient temperature for ca. 14 hours, and finally in an oven at 333 K for two days.

2.2. SYNTHESIS OF MAGNESIUM OXIDE XEROGELS

The synthesized samples of magnesium hydroxide were dehydrated to obtain a magnesium oxide. For this purpose, the sample was placed in a quartz crucible and it was heated (under vacuum) in the furnace equipped with the PID temperature controller. The ramp and soak heating condition was the following: ramp from room temperature to 323 K; soak at 323 K for 1 h; ramp from 323 to 723 K at 0.5 K/min; soak at 723 K for 5 h. Next, the furnace was cooled down to ambient, and the sample was placed in the desiccator.

2.3. SAMPLE CHARACTERIZATION

The textural characteristics of the samples were determined from nitrogen adsorption-desorption isotherms measured at 77 K with a Micromeritics ASAP 2000 instrument. The specific surface area S_{BET} was determined using a standard method proposed by Braunauer, Emmett, and Teller [22]. The pore size distribution was determined from the desorption branch of the isotherm using the BJH model [23].

X'Pert Philips diffractometer with Cu-K_α radiation ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) equipped with curved graphite monochromator on diffracted beam was applied for the collection of X-ray diffraction patterns at room temperature. X-rays were generated from a Cu anode supplied with 40 kV and a current of 30 mA. The scanning rate of $0.04^\circ/\text{s}$ was used. Crystallites size was calculated employing the Scherrer equation [24].

3. RESULTS AND DISCUSSION

The structural properties of xerogels obtained were determined by measuring the low-temperature nitrogen adsorption and X-ray diffraction. Adsorption/desorption isotherms and the pore size distribution for samples of hydroxide and magnesium oxide xerogels are shown in Fig. 1- 4. X-ray diffraction patterns of selected samples are presented in Fig. 5 and 6.

The texture and structure parameters of the synthesized materials are presented in Table 2.

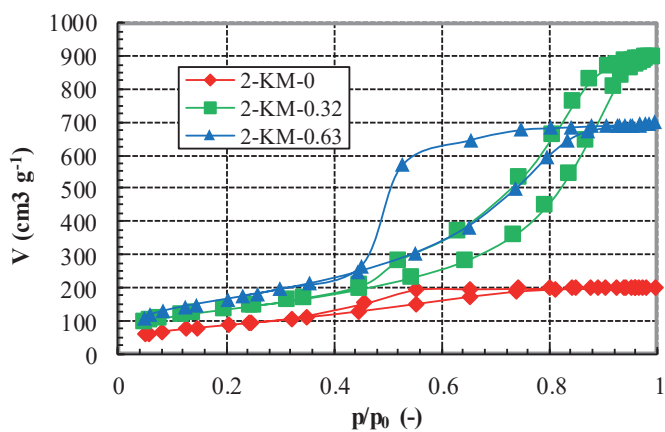


Fig. 1. Nitrogen adsorption/desorption isotherms of 2-KM-0 and 2-KM-0.63 before dehydration
 Rys. 1. Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu próbek 2-KM-0 i 2-KM-0.63 przed dehydratacją

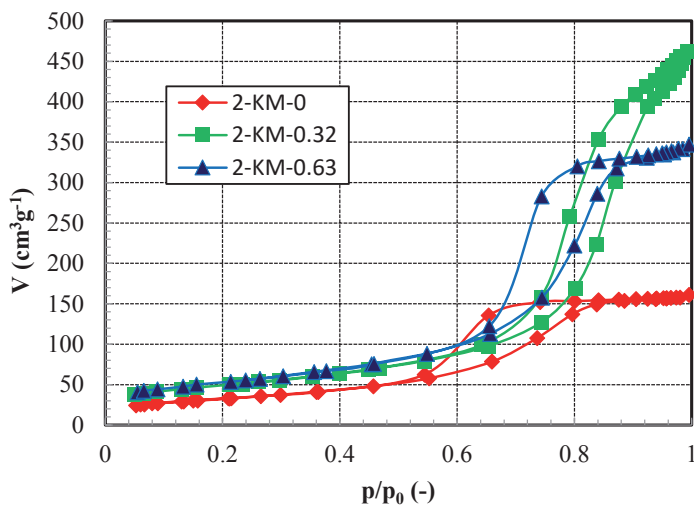


Fig. 2. Nitrogen adsorption/desorption isotherms of 2-KM-0 and 2-KM-0.63 after dehydration
 Rys. 2. Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu próbek 2-KM-0 i 2-KM-0.63 po dehydratacji

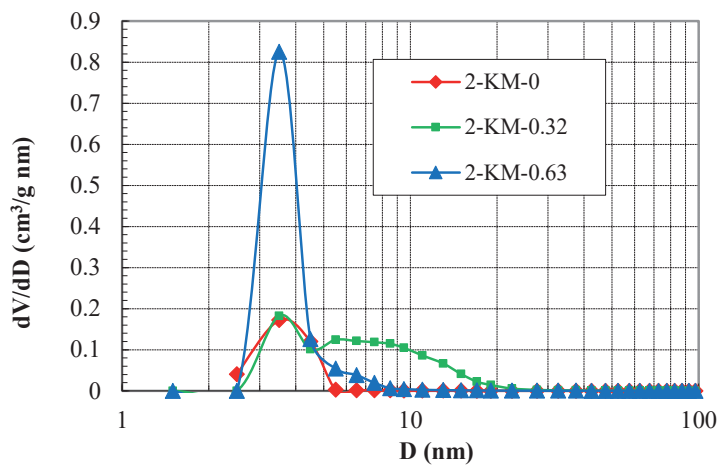


Fig. 3. Pore size distribution of 2-KM-0, 2-KM-0.32 and 2-KM-0.63 samples before dehydration
 Rys. 3. Rozkład objętości porów próbek 2-KM-0 2-KM-0.32 i 2-KM-0.63 przed dehydratacją

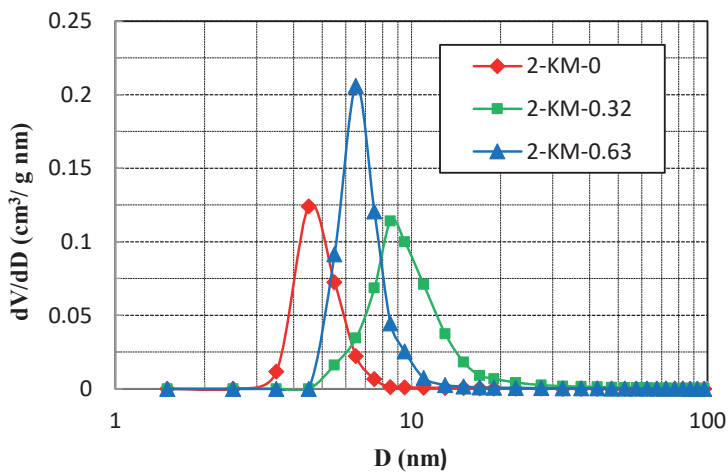


Fig. 4. Pore size distribution of 2-KM-0, 2-KM-0.32 and 2-KM-0.63 samples after dehydration
 Rys. 4. Rozkład objętości porów próbek 2-KM-0 2-KM-0.32 i 2-KM-0.63 po dehydratacji

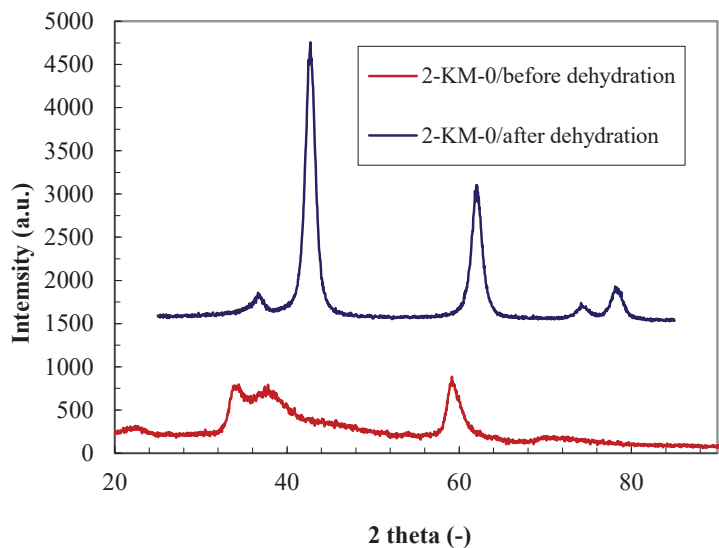


Fig. 5. XRD patterns of 2-KM-0 sample before and after dehydration.
Rys. 5. Widma XRD próbki 2-KM-0 przed i po procesie dehydratacji.

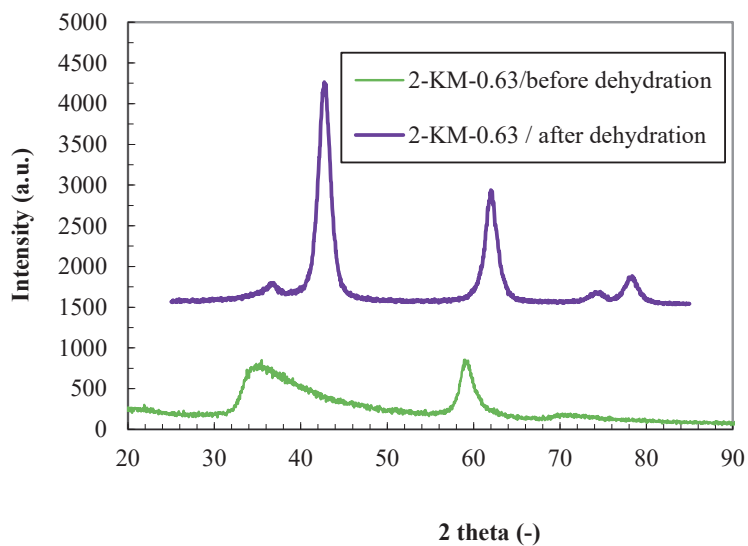


Fig. 6. XRD patterns of 2-KM-0.63 sample before and after dehydration.
Rys. 6. Widma XRD próbki 2-KM-0.63 przed i po procesie dehydratacji.

Table 2. Structural parameters of xerogels of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and MgO .
 Tabela 2. Parametry strukturalne kserożeli wodorotlenku magnezu i tlenku magnezu.

Sample name	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$		$V_p, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$		$L_{59(2\theta)}, \text{nm}$	
	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	MgO	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	MgO	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	MgO
2-KM-0	321	118	0.34	0.25	5.8	7.8
2-KM-0.32	488	176	1.40	0.71	4.9	6.9
2-KM-0.63	614	189	1.10	0.53	5.4	6.5

All the isotherms exhibit broad capillary condensation hysteresis loops typical for materials possessing mesopores. However, the shapes of the hysteresis loop are different for each sample. The hysteresis loop for the 2-KM-0 sample can be classified as type H3 type according to IUPAC nomenclature. Such behaviour is characteristic for solid consisting of aggregates/agglomerates of particles forming slit-shaped pores. Sample 2-KM-0.32 is characterized by a hysteresis loop of H1 type typical for solids with cylindrical pores. On the other hand, for sample 2-KM-0.63, H2 hysteresis loop is observed. This is typically seen for materials with small openings pores (ink bottle pores).

The specific surface area of magnesium hydroxide and, in consequence, of magnesium oxide samples increased with an increase in the xylene to methanol volume ratio. At the same time, the dehydration process leads to the significant reduction of the specific surface area S_{BET} of magnesium oxide nanoparticles.

The great improvement in the structural parameters of MgO xerogels could result mainly due to the application of hydrophobic solvent (xylene) during the sol-gel process. An excess of xylene affects the hydrolysis-condensation process contributing to the protection of the structure of the gel during the drying process. The incorporation of xylene reduces the surface tension at the gas-liquid-pore wall, which is one of the major causes of stress formation [25].

A significant, more than two-fold increase in the pore volume V_p of the magnesium oxide samples was observed after the addition of xylene. At the same time, based on the presented results, it is difficult to correlate the increase in the pore volume of the samples with the increase in the volume fraction of xylene used for the synthesis. An almost 50% decrease in the pore volume was observed compared to the pristine samples. Pore size distributions for samples 2-KM-0 and 2-KM-0.63 reveal that the samples before dehydration (Fig. 3) contain small mesopores in the range 2.5-5.5 nm and 2.5-9 nm respectively, with a maximum of pore sizes distribution at ca. 3.5 nm. It was observed that sample 2-KM-0.32 had a very broad pore size distribution in the range of 2.5-20 nm. The synthesized magnesium oxide xerogels were characterized by larger mesopores in the range of 3-8.5 nm (sample 2-KM-0), 4.5-20 nm (sample 2-KM-0.32), and 4.5-10

nm (sample 2-KM-0.63). The peak positions are at 4.5 nm, 8.5 nm, and 6.5 nm for samples 2-KM-0, 2-KM-0.32, and 2-KM-0.63, respectively.

XRD patterns of samples before dehydration (Fig. 5 and 6) indicates the presence of $\text{Mg}(\text{OH})(\text{OCH}_3)$ (decaying peak at 2θ of $33,5^\circ$) and peak at 2θ of 59° proves that $\text{Mg}(\text{OH})_2$ is present in the large amount [19]. Crystalline structure cannot be well defined for samples before dehydration due to the strong influence of scattering. The rough estimation of magnesium hydroxide crystallites sizes L was made using the Scherrer equation for reflex at $2\theta=59^\circ$. The results are presented in Table 2.

On the other hand, the XRD spectra of the samples after dehydration reveals the presence of broadened diffraction peak from periclase, the crystalline form of magnesium oxide. No peaks of other impurities were observed, which indicated that the MgO is of high purity. An average MgO crystallite size L calculated from Scherrer equation for reflex at $2\theta=62^\circ$ is between 6.5-7.8 nm, wherein smaller size crystallites characterized xerogels which were synthesized with xylene added.

CONCLUSIONS

- Nanosized magnesium oxide xerogels were obtained in the process of vacuum dehydration of magnesium hydroxide synthesized by the sol-gel method.
- The addition of xylene has a significant effect on the morphology of magnesium oxide and led to the preparation of magnesium oxide xerogels with a higher specific surface area.
- The process of dehydration of magnesium hydroxide results in obtaining MgO nanoparticles characterized by larger crystallites, a smaller specific surface area, and pore volume, as well as a larger pore diameter than the pristine hydroxide.
- MgO crystallite sizes calculated from Scherrer equation for reflex at $2\theta=62^\circ$ is in the range of 6.5-7.8 nm.

OZNACZENIA - SYMBOLS

S_{BET}	– specific surface area, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ powierzchnia właściwa BET, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
V_p	– total pore volume, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ całkowita objętość zaadsorbowana, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
D	– pore diameter, nm średnica porów, nm
$L_{59(2\theta)}, L_{62(2\theta)}$	– crystallite size (Scherrer equation) for $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and MgO , respectively, nm rozmiar krystalitu (wg równania Scherrera) odpowiednio, dla $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i MgO , nm

REFERENCES - PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] LUCAS E., DECKER S., KHALEEL A., SEITZ A., FULTZ S., PONCE A., LI W., CARNES C., KLABUNDE K.J., *Nanocrystalline metal oxides as unique chemical reagents/sorbents*. Chem. Eur. J. 2001, 7, 2505-2510.
- [2] DECKER S.P., KLABUNDE J.S., KHALEEL A., KLABUNDE K.J., *Catalyzed destructive adsorption of environmental toxins with nanocrystalline metal oxides. Fluoro-, chloro-, bromocarbons, sulfur, and organophosphorus compounds*. Environ. Sci. Technol. 2002, 36, 762-768.
- [3] LI W.C., LU A.H., WEIDENTHALER C., SCHÜTH F., *Hard-templating pathway to create mesoporous magnesium oxide*. Chem. Mat. 2004, 16, 5676-5681.
- [4] HEIDARI H., ABEDINI M., NEMATI A., AMINI M.M., *Nanocrystalline magnesium oxide as a versatile heterogeneous catalyst for the Meerwein-Ponndorf-Verley reduction of cyclohexanone into cyclohexanol: Effect of preparation method of magnesium oxide on yield*. Catal. Lett. 2009, 130, 299-270.
- [5] ESPOSITO S., *"Traditional" sol-gel chemistry as a powerful tool for the preparation of supported metal and metal oxide catalysts*. Materials 2019, 12: 668
- [6] CHOUDHARY V.R., RANE V.H., GADRE R.V., *Influence of precursors used in preparation of MgO on its surface properties and catalytic activity in oxidative coupling of methane*. J. Catal. 1994, 145, 300-311.
- [7] KARASUDA T., AIKA K.I., *Isotopic oxygen Exchange between dioxygen and MgO catalysts for oxidative coupling of methane*. J. Catal. 1997, 171, 439-448.
- [8] CHOUDARY B.M., MULUKUTLA R.S., KLABUNDE K.J., *Benzylation of aromatic compounds with different crystallites of MgO*. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 2020-2021.
- [9] REZA R.K., SOMAYEH H.U., ALIREZA B.S., *MgO nanoparticles as a recyclable heterogeneous catalyst for the synthesis of polyhydroquinoline derivatives under solvent free conditions*. Chin. J. Chem. 2011, 29, 1624-1628.
- [10] KLABUNDE K.J., STARK J., *Nanoscale metal oxide particles/clusters as chemical reagents. Adsorption of hydrogen halides, nitric oxide, and sulfur trioxide on magnesium oxide nanocrystals and compared with microcrystals*. Chem. Mat. 1996, 8, 1913-1918.
- [11] ALI I., *New generation adsorbents for water treatment*. Chem. Rev. 2012, 112, 5073-5091.
- [12] DHAL J.P., SETHI M., MISHRA B.G., HOTA G., *MgO nanomaterials with different morphologies and their sorption capacity for removal of toxic dyes*. Mat. Lett. 2015, 141, 267-271.
- [13] MASHAYEKH-SALEHI A., MOUSSAVI G., YAGHMAEIAN K., *Preparation, characterization and catalytic activity of a novel mesoporous nanocrystalline MgO nanoparticle for ozonation of acetaminophen as an emerging water contaminant*. Chem. Eng. J. 2017, 310: 157-169.
- [14] ANIRUDDHA B.P., BHALCHANDRA M.B., *Novel and green approach for the nanocrystalline magnesium oxide synthesis and its catalytic performance in Claisen-Schmidt condensation*. Catal. Commun. 2013, 36, 79-83.
- [15] KLABUNDE K.J., STARK J., KOPER O., MOHS C., PARK D.G., DECKER S., JIANG Y., LAGADIC I., ZHANG D., *Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry*. J. Phys. Chem. 1996, 100, 12142-12153.
- [16] ANDERSON P.J., HORLOCK R.F., *Thermal decomposition of magnesium hydroxide*. Trans. Faraday Soc. 1962, 58, 1993-2004.
- [17] ARMANENDÍA M.A., BORAU V., JIMÉNEZ C., MARINAS J.M., RUIZ J.R., URBANO F.J., *Influence of the preparation method on the structural and surface properties of various magnesium oxides and their catalytic activity in the Meerwein-Ponndorf-Verley reaction*. Appl. Catal. A 2003, 244, 207-213.
- [18] UTAMANPANYA S., KLABUNDE K.J., SCHUP J.R., *Nanoscale metal oxide particles/clusters as chemical reagent. Synthesis and properties of ultrahigh surface area magnesium hydroxide and magnesium oxide*. Chem. Mat. 1991, 3, 175-181.
- [19] ŠTENGL V., BAKARDJIEVA S., MAŘÍKOVÁ M., BEZDIČKA P., ŠUBRT J., *Magnesium oxide nanoparticles prepared by ultrasound enhanced hydrolysis of Mg-alkoxides*. Mat. Lett. 2003, 57, 3998-4003.

- [20] OURAIPRYVAN P., SREETHAWONG T., CHAVADEJ S., *Synthesis of crystalline MgO nanoparticle with mesoporous-assembled structure via a surfactant-modified sol-gel process*. Mat. Lett. 2009, 63, 1862-1865.
- [21] DIAO Y., WALAWENDER W.P., SORENSEM C.M., KLABUNDE K.J., RICKER T., *Hydrolysis of magnesium methoxide. Effects of toluene on gel structure and gel chemistry*. Chem. Mat. 2002, 14, 362-368.
- [22] BRAUNAUER S., EMMET P. H., TELLER E., *Adsorption of gases in multimolecular layers*, J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 309-319.
- [23] BARRETT E.P., JOYNER L.G., HALENDA P.P., *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms*, J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 373-380.
- [24] SCHERRER P., *Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen*, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 1918, 26, 98-100.
- [25] SCHMIDT H., *Chemistry of material preparation by the sol-gel process*, J. Non-Cryst. Solids, 1988, 100, 51-64

JANUSZ J. MALINOWSKI, WOJCIECH PUDŁO

MEZOPOROWATE KSEROŻELE TLENKU MAGNEZU – SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE

Obserwowany w ostatnich latach burzliwy rozwój chemii nanomateriałów skutkuje między innymi syntezą nanokrystalicznych tlenków metali o unikalnych właściwościach sorpcyjnych i katalitycznych. Materiały te charakteryzują się rozwiniętą powierzchnią właściwą, wysoką porowatością oraz rozmiarami kryształitów w zakresie 1-10 nm. Jedną z takich substancji jest nanokrystaliczny tlenek magnezu, MgO należący do grupy tlenków zasadowych, występujący w przyrodzie jako minerał peryklaz. Nanocząstki tlenku magnezu znajdują zastosowanie w katalizie, adsorpcji oraz destrukcyjnej adsorpcji, czyli adsorpcji z jednoczesnym chemicznym rozkładem adsorbentu. Unikalne właściwości nanocząstek tlenku magnezu związane są z parametrami tekstury materiału, małym rozmiarem kryształitów oraz wysoką reaktywnością powierzchniowych atomów.

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące otrzymywania kserożeli tlenku magnezu. W procesie syntezy zastosowano metodę zol-żel, w której wykorzystano metanolan magnezu jako prekursor magnezu. Zsyntetyzowane próbki wodorotlenku magnezu poddano procesowi dehydratacji w celu otrzymania tlenku magnezu. Dehydratację przeprowadzono w komorze pieca, w warunkach dynamicznej próżni podnosząc temperaturę do 723 K wg zadanego programu temperaturowego.

Zbadano wpływ wpływu dodatku ksyleny, na etapie hydrolizy metanolanu magnezu, na strukturę wodorotlenku i tlenku magnezu. Parametry tekstury otrzymanych materiałów określono w oparciu o pomiary metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu. Określono powierzchnię właściwą S_{BET} , a z desorpcyjnej gałęzi izoterm rozkład objętości porów metodą BJH. Analiza widm dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) umożliwiła określenie wielkości kryształitów zsyntetyzowanych materiałów przy wykorzystaniu równania Scherrera. Proces dehydratacji prowadził do znacznego zmniejszenia powierzchni właściwej S_{BET} otrzymanych cząstek tlenku magnezu (z 320-600 m²g⁻¹ do 120-190 m²g⁻¹). Jednocześnie dodatek ksyleny na etapie syntezy powoduje, że powierzchnia właściwa kserożeli tlenku magnezu zwiększa się z ok. 120 do 190 m²g⁻¹. Obecność hydrofobowego rozpuszczalnika jakim jest ksylen, wpływa na proces hydrolizy-kondensacji, obniżając powstające naprężenia w efekcie zmniejszenia napięcia powierzchniowego na granicy gaz-ciecz-por przyczyniając się do ochrony struktury żelu podczas procesu suszenia. Zaobserwowano prawie 50% zmniejszenie objętości porów w stosunku do próbek przed procesem dehydratacji. Objętość porów kserożeli tlenku magnezu wynosiła 0.25-0.71 cm³g⁻¹. Próbki 2-KM-0 i 2-KM-0.63 przed dehydratacją zawierały małe mezopory w zakresie odpowiednio 2.5-5.5 nm i 2.5-9 nm, z maksimum rozkładu przy ok.

3.5 nm. Próbką 2-KM-0,32 posiadała bardzo szeroki rozkład wielkości porów w zakresie 2.5-20 nm. Kserożele tlenku magnezu charakteryzowały się mezoporami w zakresie 3-8.5 nm (2-KM-0), 4.5-20 nm (2-KM-0.32) and 4.5-10 nm (2-KM-0.63). Maksimum rozkładu wielkości porów występowało przy 4.5 nm, 8.5 nm i 6.5 nm odpowiednio dla próbek 2-KM-0, 2-KM-0.32 oraz 2-KM-0.63.

Widma XRD próbek przed dehydratacją wskazują na obecność $\text{Mg(OH)(OCH}_3\text{)}$, a pik przy $2\theta=59^\circ$ dowodzi, że wodorotlenek magnezu występuje w dużej ilości. Wielkości krystalitów wodorotlenku magnezu określone dla $2\theta=59^\circ$ wyniosły 4.9-5.8 nm. Z kolei, widma XRD próbek po dehydratacji wskazują na obecność krystalicznej postaci tlenku magnezu, peryklazu. Średnia wielkość krystalitów MgO obliczona dla refleksu przy $2\theta=62^\circ$ mieści się w zakresie 6.5-7.8 nm, przy czym kserożele zsyntetyzowane z dodatkiem ksyleny charakteryzowały się mniejszymi rozmiarami krystalitów.

Dodatek ksyleny na etapie syntezy kserożeli mezoporowatego tlenku magnezu metodą zol- żel, pozwalała na otrzymanie cząstek o większej powierzchni właściwej i mniejszym rozmiarze krystalitów, co jest istotne z punktu widzenia potencjalnego zastosowania tego rodzaju materiałów w praktyce.

Received: 2.11.2021

Accepted: 23.12.2021

ADAM ROTKEGEL, ZENON ZIOBROWSKI

BADANIA SEPARACJI CO₂ I N₂ NA MEMBRANACH SILM NA PODŁOŻU CERAMICZNYM AL₂O₃

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

W pracy przedstawiono wyniki badań separacji ditlenku węgla i azotu na ceramicznych membranach impregnowanych cieczami jonowymi [Emim][Ac] (octan 1-etylo-3-metyloimidazolowy) oraz [Emim][BF₄] (4-fluoroboran 1-etylo-3-metyloimidazolowy). Badania przeprowadzono dla membrany ceramicznej firmy Inopor w temperaturach 20-60°C dla ciśnień 1-7 bar. Ciecz jonową наносzono metodą pokrywania. Stwierdzono, że otrzymane membrany SILMs charakteryzują się niewielkimi strumieniami masowymi oraz dużymi wartościami selektywności.

Słowa kluczowe: absorpcja, ditlenek węgla, ciecze jonowe

The experimental results of carbon dioxide and nitrogen separation on ceramic membranes impregnated with ionic liquids [Emim][Ac] (1-ethyl-3-methylimidazolium acetate) and [Emim][BF₄] ((1-ethyl-3-methylimidazolium tetra fluoroborate) are presented. Ceramic membranes made by Inopor were investigated in 20-60°C and in the pressure range 1-7 bar. The ionic liquid was introduced into ceramic support by coating method. It was found, that prepared SILMs are characterized by small mass fluxes and high selectivities.

Keywords: absorption, carbon dioxide, ionic liquids

1. WPROWADZENIE

Rosnące zużycie paliw kopalnych oraz wzrost emisji ditlenku węgla sprawia, że podejmowane są prace mające na celu opracowanie efektywnych i ekonomicznie opłacalnych technologii wychwytywania i składowania dużych ilości ditlenku węgla.

Usuwanie ditlenku węgla z gazów spalinowych (post combustion) na skalę laboratoryjną i przemysłową można realizować w oparciu o procesy absorpcji (chemicznej, fizycznej), adsorpcji, kondensacji niskotemperaturowej oraz separacji membranowej [1]. Obecnie najczęściej stosowane w przemyśle metody usuwania ditlenku węgla z gazów spalinowych to procesy pochłaniania ditlenku węgla w kolumnach zraszanych aminami. [2,3].

Jako alternatywa w ostatnich latach rozważane są ciekłe membrany na nośniku polimerowym lub ceramicznym impregnowane cieczami jonowymi (Supported Ionic Liquid Membranes, SILMs) [4]. Zastosowanie cieczy jonowych, jako efektywnych rozpuszczalników do absorpcji ditlenku węgla, pozwala uniknąć wad powszechnie stosowanych absorpcyjnych metod pochłaniania ditlenku węgla w aminach takich jak degradacja termiczna, straty absorbentu w wyniku parowania, korozyjny charakter i wysokie ciepło regeneracji amin [5]. Właściwości cieczy jonowych takie jak stabilność termiczna, pomijalna prężność par, duża zdolność pochłaniania ditlenku węgla, niska pojemność cieplna, możliwość projektowania własności fizykochemicznych czynią je atrakcyjnymi odwracalnymi absorbentami ditlenku węgla. Wadą cieczy jonowych jest z kolei ich cena i duża lepkość.

Santos et. al. [6] do rozdzielenia ditlenku węgla i azotu wykorzystali SILMs utworzone poprzez impregnację membrany polimerowej cieczami jonowymi [Emim][Ac] (octan 1-etylo-3-metyloimidazolowy) i [Bmim][Ac] (octan 1-butylo-3-metyloimidazolowy). Przepuszczalność CO_2 była w zakresie od 852 do 2114 barrer, a idealna selektywność $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ w zakresie od 26,4 do 39.

W pracy [7] Albo et al. badali membrany ceramiczne $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ impregnowane cieczą jonową [Emim][Ac], co pozwoliło na osiągnięcie dużych przepuszczalności CO_2 780 barrer oraz idealnej selektywności CO_2/N_2 35,4, znacznie przewyższających wartości zmierzone dla procesów separacji przy wykorzystaniu materiałów polimerowych.

Sánchez Fuentes et al. [8] badali zmodyfikowane ceramiczne membrany SILMs otrzymane poprzez wprowadzenie grupy aminowej NH_2 . Otrzymali duże wartości przepuszczalności dla ditlenku węgla rzędu 3000 barrer oraz idealnej selektywności CO_2/N_2 70.

Poprzez impregnację cieczą jonową można umieścić zarówno w materiale polimerowym jak i ceramicznym. Ciecze jonowe zawierające kation imidazolowy i anion octanowy mogą znacznie zwiększyć rozpuszczalność ditlenku węgla i rozdział CO_2/N_2 . Shiflett et al. i Yokozeki et al. [9,10] badali rozpuszczalność CO_2 w [Emim][Ac] (octan 1-etylo-3-metyloimidazolowy) i [Bmim][Ac] (octan 1-butylo-3-metyloimidazolowy) w zakresie temperatur 283 do 348 K i ciśnien do 2 MPa.

Impregnacja membran ultrafiltracyjnych może znacząco poprawić stabilność i trwałość SILM poprzez zmniejszenie możliwości przemieszczania się cieczy jonowej w strukturze porów o mniejszych rozmiarach [11].

Do rozdzielenia gazów często wykorzystuje się membrany polimerowe wykonane z polidimetylosiloksanu (PDMS) [12,13]. Membrany te charakteryzują się dużymi strumieniami permeatu rzędu 4000 barrer oraz niską selektywnością rozdzielenia 2.6 [14]. Modyfikacja tych membran poprzez impregnację cieczą jonową może pozwolić na uzyskanie membran SILM o dużej selektywności i przepuszczalności oraz opracowanie oszczędnych i bardziej efektywnych technologii rozdzielenia.

W pracy przedstawiono wyniki badań rozdzielenia CO_2/N_2 w SILMs otrzymanych poprzez impregnację podłoża membrany ceramicznej Inopor cieczami jonowymi.

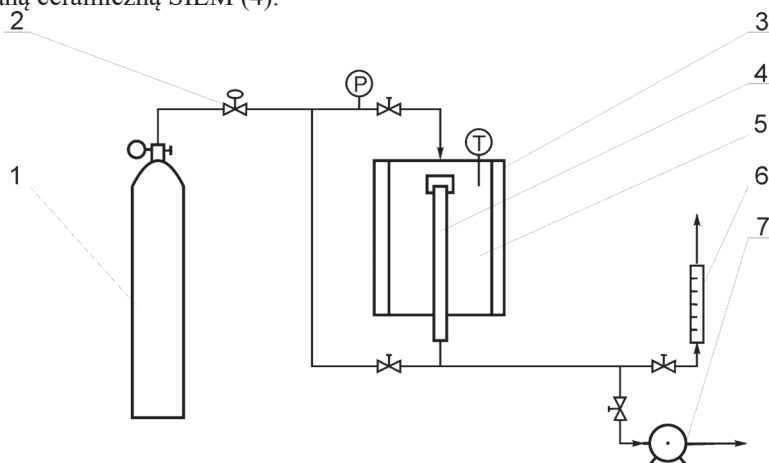
Warstwę aktywną membran Inopor wykonano z $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oraz $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (w zależności od wielkości porów). Badane membrany miały postać rurek o średnicy zewnętrznej 10 mm, grubości 2-3 mm, długości 250 mm. Badane membrany impregnowano metodą powlekania (coating).

Do badań wybrano ciecze jonowe [Emim][Ac] oraz [Emim][BF₄]. Ze względu na chemiczny charakter absorpcji określoną dużą pojemność sorpcji, znane własności i metody otrzymywania.

2. BADANIA DOŚWIADCZALNE

2.1. Stanowisko badawcze

Stanowisko do badania procesów rozdziału gazów przedstawiono na rys. 1. Głównym elementem stanowiska jest moduł membranowy (5) z zamontowaną membraną ceramiczną SILM (4).



Rys. 1. Stanowiska badawcze: 1 - butla z gazem, 2 - reduktor ciśnienia, 3 - grzejnik, 4 - membrana SILM, 5 - komora badawcza, 6 - przepływomierz, 7 - pompa próżniowa.

Fig.1. Experimental setup: 1 - gas bottle, 2 - pressure valve, 3 - heater, 4 - SILM membrane, 5 - membrane module, 6 - flowmeter, 7 - vacuum pump.

Gaz z butli (1) poprzez zawór redukcyjny (2) podawany jest do termostатовanej komory badawczej (5) o średnicy 50 mm i długości 200 mm, wykonanej ze stali kwasoodpornej i wyposażonej w płaszcz grzewczy (3). W komorze (5) zamocowana jest membrana SILM (4), w postaci rurki o średnicy zewnętrznej 10 mm i długości 250 mm wykonanej z Al_2O_3 . Ciśnienie w komorze badawczej utrzymywano na stałym

poziomie w zakresie 1 do 7 atm nadciśnienia. Gaz przenika przez membranę i poprzez przepływomierz (6) wyprowadzany jest do otoczenia.

W czasie badań eksperymentalnych utrzymywano w komorze badawczej stałą temperaturę 20-60°C. Przed badaniami właściwymi aparaturę opróżniano z gazów pompą próżniową (7), a następnie wypełniano czystym gazem z butli (1).

2.2. Wybór nośnika SILM

Do badań wybrano mikro- i ultrafiltracyjne membrany ceramiczne firmy Inopor w postaci rurek wykonanych z Al_2O_3 o średnicach zewnętrznych 10 mm, grubości 2-3 mm, długości 250 mm. Przebadano membrany z naniesioną od zewnątrz aktywną warstwą Al_2O_3 o wielkości porów 5, 10 nm ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) i 70 nm ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

2.3 Sposób przygotowania membran SILM

Proces impregnacji materiału nośnika w cieczy jonowej może być realizowany pod ciśnieniem atmosferycznym lub pod próżnią poprzez nanoszenie lub zanurzenie w cieczy jonowej.

Badane membrany impregnowano cieczą jonową metodą pokrywania. Metoda pokrywania (coating) polega na nanoszeniu na czystą i odtłuszczonej powierzchnię ceramiczną cieczy jonowej za pomocą pędzla. Nadmiar cieczy jonowej zbiera się z powierzchni rurki za pomocą bibuły, a następnie rurkę ceramiczną zostawia się do wyschnięcia (od 30 do 120 min). Proces nanoszenia powtarza się od 1 do 3 razy. Ilość naniesionej cieczy jonowej kontroluje się metodą wagową.

2.4 Wyniki badań doświadczalnych

Badania doświadczalne wykonano na stanowisku badawczym, rys.1. W badaniach wykorzystano membrany ceramiczne firmy Inopor z aktywną warstwą Al_2O_3 o średnicach porów 5, 10 i 70 nm.

Powyższe membrany ceramiczne służyły do przygotowania ciekłych membran SILM poprzez impregnację wybranymi cieczami jonowymi: [Emim][Ac] oraz [Emim][BF₄].

Membrany ceramiczne po oczyszczeniu, wysuszeniu oraz odtłuszczeniu ważono. Po zamontowaniu w aparaturze badawczej mierzono masowe strumienie CO_2 i N_2 przechodzące przez daną rurkę ceramiczną przed impregnacją cieczą jonową.

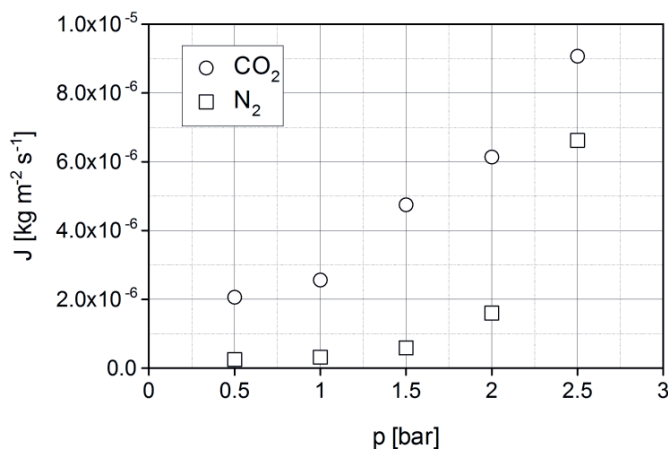
Następnie rurki ceramiczne impregnowano cieczą jonową poprzez pokrywanie (coating). Ciecz jonową nanoszono na rurki ceramiczne miękkim pędzlem a następnie czekano, aż cała powierzchnia rurki będzie sucha (około 4 godzin). Procedurę powtarzano 3 razy. Przed i po naniesieniu cieczy jonowej i wysuszeniu (ewentualnie osuszeniu bibułą) rurki ważono, aby poznać masę cieczy jonowej naniesionej na

membranę. Masy cieczy jonowej zużytej do pokrywania rurek ceramicznych wynosiły 0,420, 0,528 i 0,411 g odpowiednio dla membran o średnicach porów 5, 10 i 70 nm.

Membrany ważono również po każdym pomiarze. W ten sposób określano ilość cieczy jonowej utraconej w trakcie pomiaru, co stanowiło o stabilności membrany przy danym ciśnieniu. W zależności od rodzaju materiału, rozkładu porów, lepkości cieczy jonowej przy wyższych ciśnieniach część cieczy jonowej jest wypychana z porów materiału ceramicznego, co powoduje pogorszenie działania membrany lub jej zniszczenie.

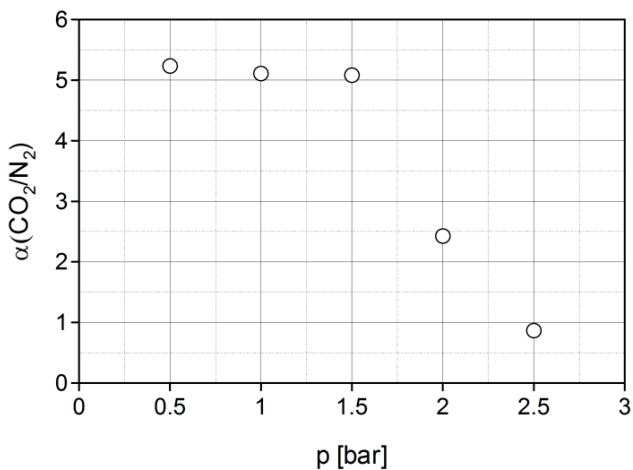
W trakcie pomiarów mierzono masowe strumienie gazów (J [$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$]) przechodzących przez otrzymaną membranę SILM oraz obliczano idealną selektywność α , dla czystych gazów CO_2 i N_2 [1, 4]. Wyniki badań doświadczalnych dla wybranych materiałów ceramicznych przedstawiono poniżej.

Na kolejnych rysunkach przedstawiono zależności strumienia N_2 i CO_2 płynących przez membranę oraz selektywności idealnej α od różnicy ciśnień dla SILM otrzymanych poprzez impregnację membran ceramicznych Inopor cieczą jonową $[\text{Emim}][\text{Ac}]$ w temperaturze 20°C . Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono wyniki dla membrany o średnicy porów 70 nm, na rys. 4 i 5 – 10 nm, a na rys. 6 i 7 – 5 nm.



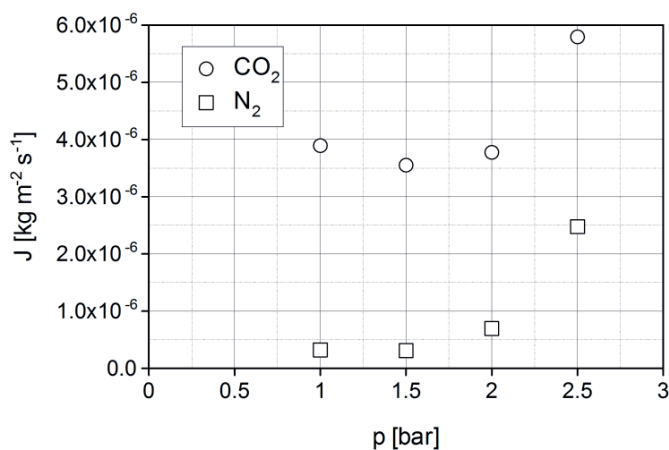
Rys.2. Porównanie strumieni masy CO_2 i N_2 dla membrany Inopor o średnicy porów 70 nm impregnowanej $[\text{Emim}][\text{Ac}]$, temperatura 20°C .

Fig.2. Comparison of CO_2 and N_2 mass streams for Inopor membrane with a pore diameter of 70 nm, impregnated with $[\text{Emim}][\text{Ac}]$, temperature of 20°C .



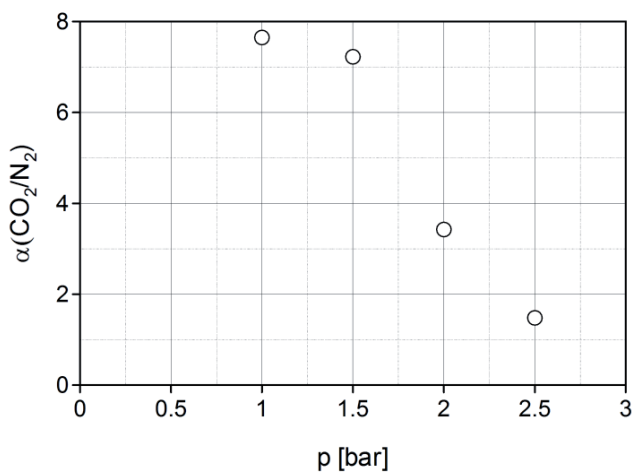
Rys.3. Selektowność rozdziálu (CO_2/N_2) dla membrany Inopor o średnicy porów 70 nm impregnowanej [Emim][Ac], temperatura 20°C.

Fig.3. The separation selectivity (CO_2/N_2) for Inopor membrane with a pore diameter of 70 nm, impregnated with [Emim] [Ac], temperature of 20°C



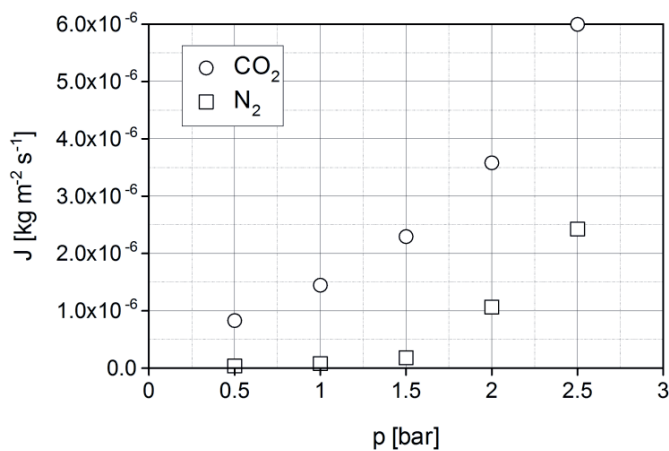
Rys.4. Porównanie strumieni masy CO_2 i N_2 dla membrany Inopor o średnicy porów 10 nm impregnowanej [Emim][Ac], temperatura 20°C.

Fig.4. Comparison of CO_2 and N_2 mass streams for Inopor membrane with a pore diameter of 10 nm, impregnated with [Emim][Ac], temperature of 20°C.



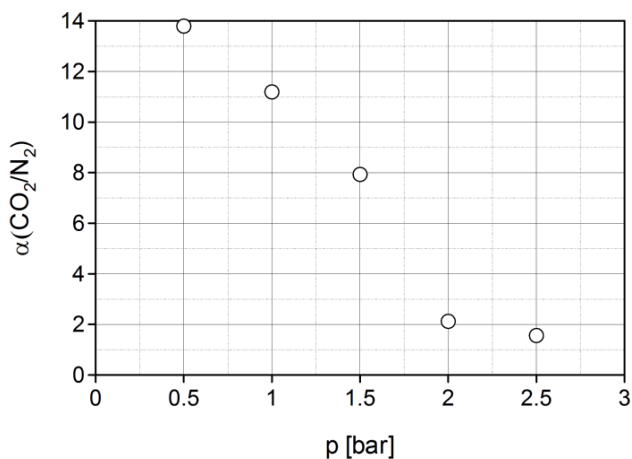
Rys.5. Selektowność rozdziálu (CO_2/N_2) dla membrany Inopor o średnicy porów 10 nm impregnowanej [Emim][Ac], temperatura 20°C.

Fig.5. The separation selectivity (CO_2/N_2) for Inopor membrane with a pore diameter of 10 nm, impregnated with [Emim] [Ac], temperature of 20°C

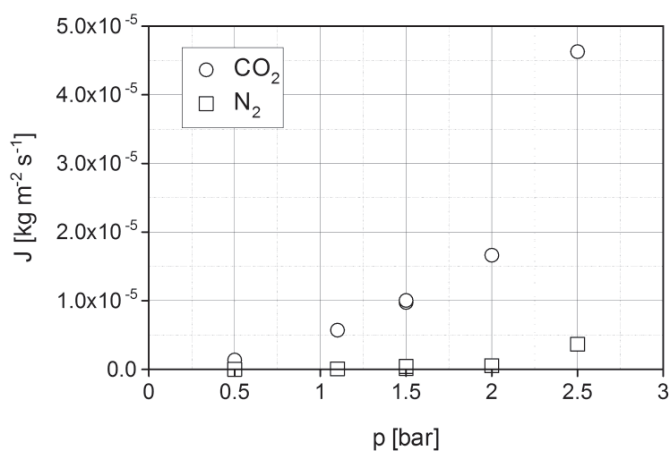


Rys.6. Porównanie strumieni masy CO_2 i N_2 dla membrany Inopor o średnicy porów 5 nm impregnowanej [Emim][Ac], temperatura 20°C.

Fig.6. Comparison of CO_2 and N_2 mass streams for Inopor membrane with a pore diameter of 5 nm, impregnated with [Emim][Ac], temperature of 20°C.



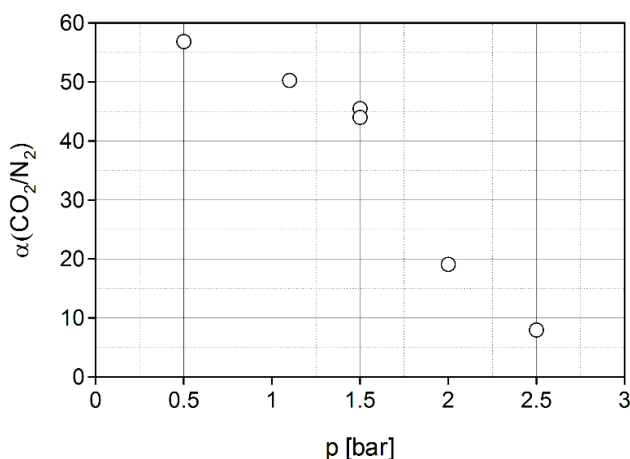
Rys.7. Selektowność rozdziału (CO_2/N_2) dla membrany Inopor o średnicy porów 5 nm impregnowanej [Emim][Ac], temperatura 20°C.
 Fig.7. The separation selectivity (CO_2/N_2) for Inopor membrane with a pore diameter of 5 nm, impregnated with [Emim] [Ac], temperature of 20°C



Rys.8. Porównanie strumieni masy CO_2 i N_2 dla membrany Inopor o średnicy porów 10 nm impregnowanej [Emim][BF₄], temperatura 20°C.
 Fig.8. Comparison of CO_2 and N_2 mass streams for Inopor membrane with a pore diameter of 10 nm, impregnated with [Emim][BF₄], temperature of 20°C.

Przebadane membrany SILM o średnicach porów 5, 10 i 70 nm otrzymane poprzez impregnację cieczą jonową [Emim][Ac] wykazywały własności separacyjne w bardzo wąskim zakresie różnicy ciśnień (0,5 – 1,5 bar). Wpływ średnicy porów materiału ceramicznego był niewielki, najlepsze właściwości separacyjne uzyskały membrany o średnicy 5 nm. Przy wyższych różnicach ciśnień (powyżej 1,5 bar) membrany te traciły własności separacyjne.

Na rysunkach 8 i 9 przedstawiono zależności strumienia N_2 i CO_2 płynących przez membranę oraz selektywności idealnej α od różnicy ciśnień dla membran SILM otrzymanych poprzez impregnację cieczą jonową [Emim][BF₄].



Rys.9. Selektywność rozdziálu (CO_2/N_2) dla membrany Inopor o średnicy porów 10 nm impregnowanej [Emim][BF₄], w temperaturach 20°C.

Fig.7. The separation selectivity (CO_2/N_2) for Inopor membrane with a pore diameter of 10 nm, impregnated with [Emim][BF₄], temperature of 20°C

Membrany SILM wykonane z materiału ceramicznego o średnicy porów 10 nm, impregnowanego cieczą jonową [Emim][BF₄], wykazywały początkowo bardzo dobre własności separacyjne w wąskim zakresie różnicy ciśnień (0,5 – 1,5 bar). Przy wyższych różnicach ciśnień (powyżej 1,5 bar) membrany te gwałtownie traciły wartości separacyjne, co mogło być spowodowane zniszczeniem membrany SILM poprzez wydychanie cieczy jonowej z porów membrany.

Otrzymane wyniki wskazują, na dobre właściwości separacyjne uzyskano dla membrany o średnicy porów 10 nm, impregnowanej cieczą jonową [Emim][BF₄]. Niestety membrana szybko traciła własności separacyjne – już przy różnicy ciśnień powyżej 1,5 bar. Wartość współczynnika separacji α gwałtownie spadała z wartości początkowej powyżej 55 przy $\Delta p = 0.5$ bar do wartości poniżej 10 przy $\Delta p = 2.5$ bar.

Pozostałe membrany impregnowane cieczą jonową [Emim][Ac], wykazywały znacznie gorsze własności separacyjne, membrany te również w znacznym stopniu traciły swoje własności separacyjne ze wzrostem różnicy ciśnień (już powyżej 1.5 bar).

WNIOSKI

- Wyniki badań wskazują, że badane membrany Inopor po impregnacji cieczami jonowymi [Emin][Ac] i [Emim][BF₄] wykazują własności separacyjne przy rozdziale mieszaniny gazów CO₂/N₂. Selektowność idealna $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ dla membran SILM impregnowanych [Emim][Ac] wynosiła maksymalnie 14, a dla membran SILM impregnowanych [Emim][BF₄] wynosiła maksymalnie 56.
- Wraz ze wzrostem średnicy porów selektowność badanych membran impregnowanych [Emim][Ac] malała, a mierzone wartości strumienia permeatu wzrastały.
- Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem różnicy ciśnień badane membrany traciły własności separacyjne. Proces ten rozpoczynał się już przy różnicy ciśnień powyżej 1,5 bar. Degradację membran prawdopodobnie powodowało wydmuchiwanie cieczy jonowej z porów materiału ceramicznego, co prowadziło do zniszczenia membrany.

OZNACZENIA - SYMBOLS

- barrer – jednostka przepuszczalności gazu ; $1 \text{ barrer} = 3.35 \times 10^{-16} (\text{mol m s}^{-1} \text{ Pa}^{-1} \text{ m}^{-2})$
 non-SI unit of gas permeability; $1 \text{ barrer} = 3.35 \times 10^{-16} (\text{mol m s}^{-1} \text{ Pa}^{-1} \text{ m}^{-2})$
- J – gęstość strumienia masy, $\text{kmol m}^{-2}\text{s}^{-1}$
 mass flux, $\text{kmol m}^{-2}\text{s}^{-1}$
- p – różnica ciśnień po obu stronach membrany, bar
 pressure difference on both membrane sides, bar
- $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ – selektowność membrany, wyrażona jako $J_{\text{CO}_2}/J_{\text{N}_2}$
 ideal membrane selectivity, defined as $J_{\text{CO}_2}/J_{\text{N}_2}$

PIŚMIENICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] Budzianowski W.M., 2015. Single solvents, solvent blends, and advanced solvent systems in CO₂ capture by absorption: a review, *Int. J. Global Warming*, Vol. 7, No. 2, 184-225.
- [2] Bara, J.E. (2016) Ionic liquids for post combustion CO₂ capture, In: *Absorption based post-combustion capture of carbon dioxide*, Edited by Paul H.M. Feron, Woodhead Publishing, Duxford U.K..
- [3] Luis, P., Neves, L.A., Afonso, C.A.M., Coelho, I.M., Crespo, J.G., Garea, A., Irabien, A. (2009) Facilitated transport of CO₂ and SO₂ through supported ionic liquid membranes (SILMs). *Desalination* 245, 485–493

- [4] Albo J., Tsuru T., 2014. Thin Ionic Liquid Membranes Based on Inorganic Supports with Different Pore Sizes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 8045–8056.
- [5] Zhang Y., Ji X., Xie Y., Lu X., 2016, Screening of conventional ionic liquids for carbon dioxide capture and separation, *Applied Energy* 162, 1160–1170.
- [6] Santos E., Albo J., Irabien A., 2014. Acetate based supported ionic liquid membranes (SILMs) for CO₂ separation: Influence of the temperature, *J. Membr. Sci.*, 452, 277–283.
- [7] Albo J., Yoshioka T., Tsuru T., 2014. Porous Al₂O₃/TiO₂ tubes in combination with 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ionic liquid for CO₂/N₂ separation, *Sep. Purif. Technol.*, 122, 440–448.
- [8] Sánchez Fuentes, C.E., Guzmán-Lucero, D., Torres-Rodríguez, M., Likhanova, N.V., Navarrete Bolanos, J., Olivares-Xometl, O., Lijanova, I.V. (2017) CO₂/N₂ separation using alumina supported membranes based on new functionalized ionic liquids. *Separation and Purification Technology*. 182, 59–68.
- [9] Shiflett, M.B., Yokozeki, A. (2009) Phase behavior of carbon dioxide in ionic liquids: [emim][Acetate], [emim][Trifluoroacetate], and [emim][Acetate] [emim][Trifluoroacetate] mixtures. *J.Chem.Eng.Data* 54, 108–114.
- [10] Shiflett, M.B., Drew, D.W., Cantini, R.A. Yokozeki, A. (2010) Carbon Dioxide Capture Using Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate. *Energy Fuels*, 24, 578–5789.
- [11] Karousos, D.S., Labropoulos, A.I., Sapalidis, A., Kanellopoulos, N.K., Iliev, B., Schubert, T.J.S., Romanos, G.E. (2017) Nanoporous ceramic supported ionic liquid membranes for CO₂ and SO₂ removal from flue gas. *Chemical Engineering Journal* 313, 777–790.
- [12] Pian, Ch., Shen, J., Liu, G., Jin, W. (2016) Ceramic hollow fiber-supported PDMS membranes for oxygen enrichment from air. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* DOI:10.1002/APJ.1972.
- [13] Rena, X. Jia, Y., Lua, X., Shi, T., Ma, S. (2018), Preparation and characterization of PDMS-D2EHFA extraction gel membrane for metal ions extraction and stability enhancement. *J.Membr. Sci.* 559, 159–169.
- [14] Sadrzadeh, M., Shahidi, K., Mohammadi, T. (2010) Synthesis and gas permeation properties of a single layer PDMS membrane. *Journal of Applied Polymer Science*, 117 (1), 33–48.

ADAM ROTKEGEL, ZENON ZIOBROWSKI,

INVESTIGATION OF CO₂ AND N₂ SEPARATION ON SILMS BASED ON CERAMIC AL₂O₃ SUPPORT

In conventional methods of CO₂ removal from flue gases generally a reversible amine absorption processes are used. As an alternative gas separation on membranes in combination with ionic liquids (ILs), the so-called supported ionic liquid membranes (SILMs) are used. They are attractive due to energy efficiency and compact equipment. The paper presents the experimental results of carbon dioxide and nitrogen separation on ceramic membranes with active Al₂O₃ layer made by Inopor impregnated with different ionic liquids: 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate ([Emim][Ac]) and 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([Emim][BF₄]). The type of ceramic support used in SILMs membranes, as well as the support structure is very important to the stability of the membrane. Ceramic tubes of 10 mm outer diameter and 250 mm length made of Al₂O₃ with different pore sizes were used to prepare supported ionic liquid membranes (SILMs). The performance of SILMs depends generally on

impregnation method of ceramic support. Thick SILM layer decreases membrane permeability, but too thin SILM layer may reduce the performance and stability of the membrane. The investigations were carried out on the experimental setup shown in Fig.1 in the temperatures 20-60°C and the pressure range 1-7 bar. The measured carbon dioxide and nitrogen mass fluxes and ideal selectivities for the prepared SILMs based on investigated ceramic material were presented in Figs.2-9. The prepared SILM membranes exhibit good separation properties.

Received: 15.11.2021

Accepted: 23.12.2021

AGNIESZKA GĄSZCZAK, ELŻBIETA SZCZYRBA, ANNA SZCZOTKA,
HANNA KOLARCZYK, ELŻBIETA SOŁTYS, BOŻENA JANUS

JAKI WPŁYW MAJĄ NANOCZĄSTKI TLENKU NIKLU NA WZROST SZCZEPU *STENOTROPHOMONAS MALTOPHILIA* KB2 W OBECNOŚCI FENOLU?

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Wprowadzenie do hodowli szczepu *St. maltophilia* KB2 nanocząstek tlenku niklu nie zahamowało procesu biodegradacji fenolu, a reakcja populacji bakterii była uzależniona od stężenia nanocząstek i użytego surfaktantu. Opracowano metodykę przygotowania stabilnej dyspersji badanych nanocząstek oraz oceniono wpływ wybranych surfaktantów na wzrost komórek szczepu *St. maltophilia* KB2.

Słowa kluczowe: biodegradacja, fenol, nanocząstki tlenku niklu,

The introduction of nickel oxide nanoparticles into the *St. maltophilia* KB2 cultures did not inhibit the phenol biodegradation process, and the reactions of the bacterial population were depended on the nanoparticles concentrations and the surfactant used. The methodology for the preparation of the tested nanoparticles stable dispersion was developed and the influence of selected surfactants on the growth of *St. maltophilia* KB2 cells was assessed.

Keywords: biodegradation, phenol, nickel oxide nanoparticles

1. WPROWADZENIE

Coraz więcej producentów jest zainteresowanych wykorzystaniem nanotechnologii w swoich wyrobach, a konsumenci wiążą z nią nadzieję na nowe leki, źródła energii i innowacyjne produkty codziennego użytku. Wzrostowi zapotrzebowania na nanomateriały, a w konsekwencji zwiększaniu ich produkcji, towarzyszy wzrost emisji nanocząstek do środowiska.

Zainteresowanie nanocząstkami wynika z ich szczególnych właściwości optycznych, fizycznych i chemicznych istotnie różnych od właściwości cząstek tego samego materiału, lecz o większych rozmiarach. Nanocząstki to struktury pośrednie pomiędzy atomami a obiektami mikroskopowymi; wg definicji przynajmniej jeden z wymiarów nie może przekraczać 100 nm. Większość nanocząstek składa się tylko z kilkuset atomów (atomy mają wielkość od 0,03 do 0,3 nanometra). W takich strukturach inicjowane są nowe zjawiska nietypowe ani dla konwencjonalnej formy

substancji ani dla atomów, z których jest ona zbudowana. Wzrost stosunku powierzchni do objętości i dostępności atomów powierzchniowych skutkuje zwiększoną reaktywnością i zdolnością adsorpcji, niestety jednocześnie te same cechy powodują zwiększoną podatność na kontaminację [1].

Nanocząstki są dostępne w otaczającym nas środowisku od setek lat, gdyż powstają nie tylko, jako materiały antropogeniczne (projektowane bądź uwalniane, jako niezamierzone produkty uboczne), lecz również w sposób naturalny. Korzyści płynące z nanotechnologii są szeroko nagłaśniane, jednakże dyskusja na temat potencjalnych skutków ich szerokiego zastosowania w produktach konsumpcyjnych i przemysłowych dopiero zaczyna się rozwijać. Do tej pory nie wyjaśniono jednoznacznie, w jakim stopniu nanocząstki oddziałują na organizmy żywe. Ze względu na różnice we właściwościach fizykochemicznych nie ma możliwości ekstrapolowania dla nanocząstek parametrów toksykologicznych wyznaczonych dla związków o tym samym składzie chemicznym, w skali mikro czy makro.

Nanocząstki zbudowane z białek i lipidów (np. biopolimery), czyli ze składników podobnych tym obecnym w komórkach, są uważane za biodegradowalne. Natomiast nanorurki węglowe, nanocząstki krzemionki i nanocząstki magnetyczne są nie biodegradowalne. Systematyczne ich uwalnianie do różnych ekosystemów, w szczególności do gleby, może stanowić zagrożenie dla bytujących tam mikroorganizmów, a w konsekwencji dla przebiegających w glebie procesów jej samooczyszczania. Mimo prowadzenia od kilku lat badań eksperymentalnych dotyczących ryzyka stwarzanego przez nanomateriały wciąż zbyt mało wiadomo o ich wpływie na środowisko naturalne.

Wytypowano 4 główne mechanizmy szkodliwego działania nanocząstek na komórki [2–5]:

- uwalnianie z powierzchni nanocząstki fragmentów jej struktury np. jonów – mechanizm charakterystyczny dla nanomateriałów metalicznych. Wewnątrz komórki jony metali bezpośrednio oddziałują z funkcjonalnymi grupami merkapto-, amino- i karboksylowymi białek i kwasów nukleinowych, uszkadzają enzymy, zmieniają strukturę komórki i ostatecznie hamują jej aktywność;
- blokowanie centrów aktywnych makrocząstek - czynnik steryczny;
- zaburzanie naturalnej homeostazy komórki (następuje przesunięcie równowagi prooksydacyjno-antyoksydacyjnej w kierunku reakcji utleniania; stres oksydacyjny, wywołany przez reaktywne formy tlenu (rodnik ponadtlenkowy, rodnik hydroksylowy, rodnik peroksydowy, rodnik hydroperoksydowy, nadtlenek wodoru i tlen singletowy)
- wprowadzanie innych, toksycznych substancji. Zanieczyszczenia nanomateriałów są trudne do oznaczenia, a mogą być uwalniane po wnikięciu do komórki – efekt konia trojańskiego.

Ekspozycja drobnoustrojów na nieorganiczne nanocząstki może skutkować powstawaniem znacznie większej, niż są naturalnie wytwarzane w układach biologicznych, ilości reaktywnych form tlenu (RFT): rodnik ponadtlenkowy, rodnik hydroksylowy, rodnik peroksylový, rodnik hydroperoksylový, nadtlenuk wodoru i tlen singletowy. Zawierają w swojej strukturze albo atomy tlenu z niesparowanym elektronem albo wiązania chemiczne O-O. Nadmiar reaktywnych form tlenu w komórkach bakterii może prowadzić do inaktywacji i trwałego uszkodzenia białek, w tym antyoksydantów, poprzez ich interakcje z resztami aminokwasowymi. Każdy rodzaj RFT charakteryzuje się specyficzną reaktywnością, np. tlen singletowy może zaburzać integralność błony poprzez utlenianie jej składników i inicjację peroksydacji lipidów. Rodnik ponadtlenkowy może nie być silnym utleniaczem; jest jednak substratem do tworzenia nadtlenuk wodoru lub rodnika hydroksylowego. Mikrobiologiczny system obrony przed szkodliwym działaniem NP i RFT składa się z katalazy (CAT), peroksydazy (PER) i dysmutazy ponadtlenkowej (SOD) wraz z niekatalitycznym, zredukowanym glutationem (GSH). CAT, PER i GSH neutralizują nadtlenuk wodoru, a SOD obniża poziom rodnika ponadtlenkowego [6,7].

Aktywność biologiczna, mechanizm i kinetyka przenikania nanocząstek do wnętrza komórki i ich oddziaływanie na poszczególne organelle, zależą od kilku parametrów morfologicznych: wielkości i skłonności do aglomeracji, kształtu i stanu powierzchni. Formy nanometrowe mają znacznie bardziej rozwiniętą powierzchnię właściwą i są zdecydowanie bardziej aktywne od ich klasycznych odpowiedników. Zjawisko to można wykorzystać w celowanym dostarczaniu leków do miejsc zmienionych chorobowo. Może jednak także stanowić zagrożenie dla zdrowia ludzi i równowagi w środowisku naturalnym, przy czym największego zagrożenia wcale nie muszą stanowić najmniejsze nanocząstki. Wpływ aglomeratów i agregatów na toksyczność nie jest oczywisty, gdyż jest silnie uzależniony od rodzaju badanych komórek oraz ośrodka, w którym nanocząstki się znajdują. Potencjalnie aglomeraty są mniej szkodliwe niż ta sama masa wolnych nanocząstek. Formy sferyczne o współczynniku kształtu bliskim jedności znacznie łatwiej przenikają do wnętrza komórki niż np. nanopręty. Dla stopnia toksyczności nanomateriałów istotne są również: rozpuszczalność w koloidzie wypełniającym wnętrze komórki, czystość i rodzaj prekursorów syntezy, sposoby preparatyki, warunki przechowywania [1,8].

Nanocząstki tlenku niklu (NiO-NP) charakteryzują się wysoką wytrzymałością mechaniczną i stabilnością chemiczną. Są półprzewodnikami o szczególnych właściwościach magnetycznych (ferromagnetycznych), w przeciwieństwie do konwencjonalnego NiO, który jest izolatorem antyferromagnetycznym. Ze względu na swoje właściwości optyczne, magnetyczne, elektryczne i katalityczne znajdują szerokie zastosowanie w różnych sektorach przemysłu, nauce i medycynie np.: w katalizie, w syntezie stylbenów, uwodornianiu olefin, redukcji aldehydów i ketonów, w aktywnych filtrach optycznych, czujnikach temperatury i gazu (CO, H₂), ceramice, lotnictwie, elektronice. W biomedycynie nanocząstki tlenku niklu są szeroko stosowane ze względu na ich właściwości przeciwzapalne i przeciwbakteryjne oraz działanie

cytotoksyczne na komórki rakowe. Tlenek niklu w nanoskali może występować w postaci nano wstążek, nanoprętów czy nanoarkuszy [9].

Aby lepiej zrozumieć potencjał toksyczny nano tlenków metali i dokonać dokładnej oceny ich ryzyka, należy odpowiedzieć na pytanie, czy ich toksyczność jest spowodowana obecnością nanocząsteczek tlenków metali, tworzeniem się agregatów i aglomeratów czy uwalnianiem jonów metali, a może wynika z kombinacji tych czynników? Dla każdego nano tlenku metalu odpowiedź jest inna [10,11].

Przyjmuje się, że nano tlenki metali mają potencjał do rozpuszczania się w środowisku wodnym, co powoduje uwalnianie toksycznych jonów metali do otaczającego środowiska. Jednak ze względu na niejednoznaczne ich zachowanie w pożywkach oraz praktyczną trudność oceny zmian rozpuszczalności zjawisko to jest rzadko opisywane.

Zbadano rozpuszczalność nanocząstek: CuO, NiO i TiO₂ dla dwóch stężeń (100 lub 10 mg/l) i w dwóch ośrodkach: w wodzie i w zmodyfikowanym podłożu Eagle'a Dulbecco. Badanie to wykazało, że charakterystyka rozpuszczania nanocząstek zależy od rodzaju tlenku metalu, badanego ośrodka wodnego i początkowego stężenia, ponadto każdy nano tlenek wykazywał wyższą rozpuszczalność niż jego odpowiednik w większej skali. W podłożu Eagle'a Dulbecco nano NiO wykazywał zwiększoną rozpuszczalność przy wyższym stężeniu początkowym, natomiast w wodzie trend ten uległ odwróceniu i nano NiO wykazywał zwiększoną rozpuszczalność przy niższym stężeniu początkowym. Wyniki te wskazują na znaczenie oceny rozpuszczalności nanocząstek w płynach istotnych biologicznie w stężeniach odpowiadających testom toksyczności [10,12].

Sprawdzono rozpuszczalność 4 nano tlenków niklu (pochodzących z różnych źródeł, o różnych wielkościach i kształtach cząstek) w 6 płynach: czystej wodzie, roztworze nadtlenu wodoru, soli fizjologicznej, sztucznym roztworze śródmiąższowym (roztwór Gamble'a) i sztucznym roztworze lizosomalnym. Stężenia jonów Ni²⁺ rosły w czasie dla każdego badanego nano tlenku niklu w każdym roztworze. Nano NiO o cząstkach w kształcie nanoprętów, 24 godziny po zmieszaniu w płynie lizosomalnym rozpuścił się w 100%, podczas gdy w pozostałych pięciu roztworach tylko 3,5–6,5% tego tlenku rozpuściło się po 216 godzinach. Z kolei dla pozostałych próbek nano tlenku niklu uzyskano około 11, 0,70 i 33% rozpuszczenia po 216 godzinach w płynie lizosomalnym i od 0,14% do 6,3% w pozostałych pięciu płynach [13].

O potencjale przeciwbakteryjnym decyduje nie tylko fakt uwalniania jonów, ale także intensywność działania przeciwbakteryjnego poszczególnych jonów metali. Istnieje między tlenkami metali duża zmienność pod tym względem. Spośród opisanych w pracy [11] jonów metali, Ni²⁺ był najmniej szkodliwy, dopiero stężenia powyżej 10 mg/L wywoływały efekt inhibicji. Gdy w środowisku hodowlanym obecne były jony Ni²⁺, szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 utrzymał zdolność rozkładu fenolu, lecz nawet niewielkie ilości jonów tego metalu wpływały na przyrost komórek i efektywność degradacji fenolu.. Stężenia jonów niklu powyżej 30 mg·dm⁻³ całkowicie hamowały wzrost *St. maltophilia* KB2 [14].

Wang i in. [11] podsumowali wyniki swoich badań stwierdzeniem, że efekt antybakteryjny wywołany jest przez same nanocząstki tlenku niklu.

48-godzinne ostre testy na morskich planktonowych widłonogach *Centropages ponticus*, wykazały LC50 (48 h) 4 mg/L dla dorosłych samic. Agregację i osadzanie się nanocząstek NiO obserwowano przy stężeniach powyżej 2 mg/l. Narażenie na stężenia subletalne ($\geq 0,02$ mg/l przez 48 godzin) miało istotny negatywny wpływ na sukces reprodukcyjny u *C. ponticus*. Produkcja jaj po 24 i 48 godzinach zmniejszyła się odpowiednio o 32% i 46% przy odpowiednio 0,02 mg/l oraz 70% i 82% przy 2 mg/l. Nawet przy krótkotrwałej ekspozycji zaobserwowano wzrost aktywności enzymatycznej przeciwutleniaczy, co wskazuje, że NiO NP u *C. ponticus* może powodować stres oksydacyjny [15].

W kilku badaniach sprawdzono aktywność przeciwdrobnoustrojową nanocząstek NiO zarówno w stosunku do bakterii Gram-dodatnich, jak i Gram-ujemnych. Wyniki testów prowadzonych metodą dyfuzji agarowej, którym poddano *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* wskazały na biokompatybilność nanocząstek NiO w niskim stężeniu (100 $\mu\text{g/ml}$); wprowadzone nanocząstki nie hamowały wzrostu zarówno mikroorganizmów Gram-dodatnich, jak i Gram-ujemnych [16].

Na podstawie innych testów nanocząstki NiO zostały określone jako toksyczne dla *Escherichia coli* (3,45 M; EC50 26,502 ppm) [17], *Enterococcus faecalis* i *Acinobacter baumannii* dla wszystkich badanych stężeń (125, 250 i 500 $\mu\text{g/ml}$) [18] oraz Gram-dodatnich *S. aureus* i Gram-ujemnych *K. pneumonia* [9]. Jednym z sugerowanych mechanizmów zwiększonej aktywności przeciwbakteryjnej nanocząstek NiO była interakcja między ujemnym ładunkiem na powierzchniach nanocząstek a dodatnim ładunkiem powierzchni bakterii, zwłaszcza Gram-dodatnich [18].

Autorzy pracy [19] zaobserwowali, że NiO NP wykazywał mocniejsze działanie przeciwbakteryjne w stosunku do bakterii Gram-dodatnich (*B. subtilis*) niż do Gram-ujemnych (*E. coli*), co może być spowodowane silniejszymi oddziaływaniami elektrostatycznymi. W przypadku bakterii Gram-ujemnych obecność dodatkowych ujemnie naładowanych lipopolisacharydów (LPS) sprawia, że potencjał powierzchniowy jest bardziej ujemny w porównaniu z bakteriami Gram-dodatnimi. Według tych badaczy główny mechanizm aktywności przeciwbakteryjnej nano tlenku niklu opiera się na generowanym na powierzchni nanocząstek stresie oksydacyjnym. Autorzy potwierdzili, że powstające RFT wywierają silny wpływ na kondycję błony komórkowej bakterii, powodując jej uszkodzenie, a w konsekwencji śmierć komórki bakteryjnej.

Powyższe ustalenia są poparte także wynikami uzyskanymi przez Khashana i wsp. [20], którzy badali wpływ obecności NiO NP na żywotność bakterii: *Pseudomonas aurogenisa*, *Escherichia coli* (bakterie Gram-ujemne), *Staphylococcus aureus* i *Streptococcus pneumonia* (bakterie Gram-dodatnie). Odnotowano, że nanocząstki niklu są skutecznym środkiem bakteriobójczym zarówno wobec szczepów Gram-dodatnich, jak i Gram-ujemnych, jednak bakterie Gram-dodatnie są bardziej wrażliwe.

Zaobserwowano, że po wprowadzeniu do kultury bakteryjnej nanocząstek, zachodzą zmiany w morfologii błony komórkowej powodujące znaczny wzrost jej przepuszczalności. Mechanizm ten pozwala skutecznie zwiększać penetrację i akumulację amoksycyliny w komórkach bakterii. W porównaniu z aktywnością amoksycyliny lub samych nanocząstek Ni, skuteczność hamowania wzrostu bakterii można znacznie zwiększyć wprowadzając je jednocześnie. Stopień hamowania wzrostu *S. pneumonia* przez nanocząstki Ni wynosi 10%, przez amoksycylinę -15% (15 µg ml⁻¹ amoksycyliny) i 28% (30 µg ml⁻¹ amoksycyliny). Gdy w hodowli obecna była amoksycylina (30 µg ml⁻¹) oraz nanocząstki Ni, skuteczność inhibicji wzrosła do 35%.

Dla ośmiu szczepów bakterii: *P. aeruginosa*, *S. aureus*, *E. coli*, *K. pneumonia*, *S. marcescens*, *S. epidermidis*, *M. luteus* and *B. subtilis* wyznaczono minimalne stężenie hamujące (MIC) i minimalne stężenie bakteriobójcze (MBC). Najbardziej wrażliwy okazał się szczep *Staphylococcus epidermidis*, dla którego wyznaczono MIC=0,39 mg/ml oraz MBC=0,78 mg/ml. Najbardziej odporne były szczepy *Escherichia coli* oraz *Pseudomonas aeruginosa*, dla których maksymalne testowane stężenie 100 mg/ml nie było ani bakteriobójcze ani inhibitujące. Także w tej pracy potwierdzono większą wrażliwość bakterii Gram-dodatnich [21].

Na toksyczność nanocząstek NiO wpływ ma także sposób ich syntezy. Nanocząstki uzyskane na drodze tzw. zielonej syntezy są łagodniejsze dla środowiska w porównaniu z bardziej toksycznymi (wskutek wzmożonego tworzenia się reaktywnych form tlenu) nanocząstkami uzyskanymi metodami chemicznymi [22].

Nie zawsze współwystępowanie nanocząstek metali lub ich tlenków z bakteriami prowadzi do dezaktywacji mikroorganizmów. W pracach [23] oraz [24] podano kilka przykładów pozytywnego wpływu nanocząstek na biodegradację pyrenu i innych węglowodorów. Pozytywny efekt w postaci zwiększenia populacji drobnoustrojów i zwiększenia aktywności enzymów w czasie biodegradacji kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego wywołało zastosowanie nanocząstek Fe₃O₄ w połączeniu z mikroorganizmami glebowymi [24]. Połączenie biodegradacji i utleniania typu Fentona doprowadziło do skuteczniejszego, niż w czasie biodegradacji jednoetapowej, usuwania naftalenu. Po zastosowaniu żelaza o zerowej wartościowości w nanoskali, skuteczność usuwania naftalenu i pojawiających się metabolitów wzrosła do 91,6% [25].

Każda nanostruktura powinna być rozpatrywana oddzielnie, ponieważ każda charakteryzuje się specyficznymi właściwościami i może posiadać inne mechanizmy działania. Autorzy wspomnianych powyżej badań w większości zaobserwowali antibakteryjne działanie nano tlenku niklu. Wciąż jednak nie stwierdzono jednoznacznie, który mechanizm jest odpowiedzialny za wywołanie takiego efektu. W niniejszej pracy podjęto próbę oceny wpływu obecności nanocząstek tlenku niklu na wzrost szczepu *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 oraz efektywność prowadzonej przez ten szczep biodegradacji fenolu.

2. MATERIAŁY I METODY

Szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 pozyskano z kolekcji Zespołu Biochemii i Genetyki Mikroorganizmów Instytutu Biologii, Biotechnologii i Ochrony Środowiska Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Dostępny jest także w kolekcji VTT (Finlandia) pod numerem E-113197.

W kolejnych testach wykorzystywano komórki wcześniej przystosowane do wykorzystania fenolu jako źródła węgla i energii. Procedurę ich pozyskiwania opisano we wcześniejszej pracy [26]. W zasadniczych eksperymentach stosowano pożywkę o zredukowanej ilości fosforanów [14]. Hodowle prowadzono w kolbach Erlenmayera (500ml), w stałej temperaturze i przy szybkości wytrząsania 150 rpm. Objętość zawiesiny w kolbach wynosiła 150 ml co zapewniało bakteriom dostateczną ilość tlenu. Do każdej kolby dodawano fenol jako substrat wzrostowy, uzyskując stężenie początkowe fenolu $100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$.

W testach wykorzystywano roztwory surfaktantów: cytrynianu sodu, SDS, CTAB oraz Pluronicu 123 (P123) o stężeniu 0,33 lub 5 mM.

Nanoproszek tlenku niklu (Pol-Aura, wielkość nanocząstek nie przekracza 20nm) wprowadzano do układów biologicznych w postaci zawiesiny utworzonej na bazie roztworu soli mineralnych (pożywki) z dodatkiem surfaktantu (od 0,0444 do 0,111 mM). Korzystano z dwóch zawiesin o stężeniach: 50 i 100 $\text{mg}_{\text{NiO NP}} \cdot \text{L}^{-1}$, które sonikowano (20 minut, amplituda 30%, moc 700W) bezpośrednio przed użyciem.

Zmiany ilości komórek mikroorganizmów oznaczano metodą spektrofotometryczną (spektrofotometr HACH 3900), poprzez pomiar absorbancji zawiesiny (długość fali $\lambda=550 \text{ nm}$).

Obecność fenolu monitorowano stosując metodę kolometryczną z wykorzystaniem paranitroaniliny. Próbkę po pobraniu z kolb wirowano, a następnie supernatant przefiltrowywano przy użyciu filtra strzykawkowego ($0,2 \mu\text{m}$). Do tak przygotowanej próbki dodawano dwuazowaną p-nitroanilinę, 10% Na_2CO_3 i 10% NaOH , a następnie mierzono absorbancję przy długości fali 480 nm.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

3.1. STABILNOŚĆ UKŁADU DYSPERSYJNEGO

Ważnym i trudnym etapem prowadzonych badań było przygotowanie stabilnej zawiesiny nanocząstek tlenku niklu, którą wykorzystywano w kolejnych testach. Istotnym zagadnieniem jest utrzymanie rozdrobnienia cząstek i jednorodności takiego preparatu. Na stabilność zawiesin i koloidów składają się stabilność chemiczna i fizyczna. Stabilność chemiczna to brak skłonności cząstek do przemian chemicznych, zaś stabilność fizyczna jest określona przez wypadkową sił grawitacji, oddziaływań międzycząsteczkowych, oddziaływań między powierzchniami międzyfazowymi oraz efektu sterycznego. Zależy od zawartości objętościowej cząstek, ich wielkości

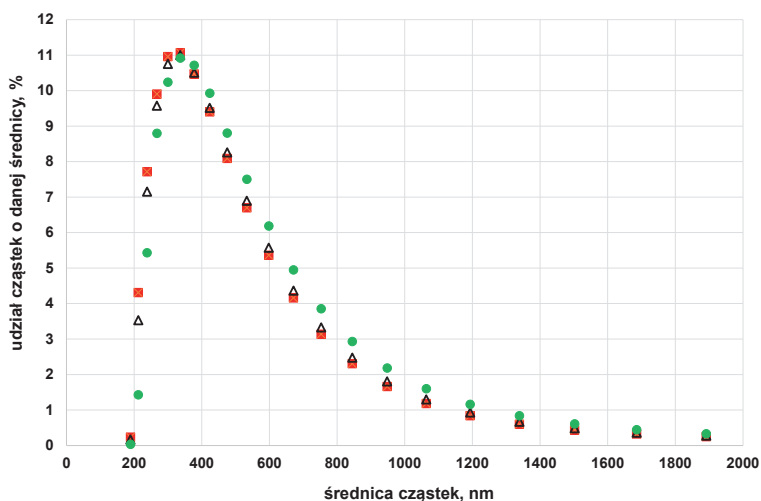
i migracji, na które z kolei wpływ mają takie czynniki jak: wymiar, kształt, polarność, budowa chemiczna, temperatura, pH, gęstość i lepkość cieczy. Fizyczna destabilizacja przejawia się zmianą wielkości cząstek (aglomeracja, agregacja, rekrytalizacja Ostwalda) oraz lokalnymi zmianami zawartości cząstek w danej objętości cieczy (sedymantacja, śmietankowanie). Częsty kontakt pomiędzy cząstkami, np. wskutek ruchów Browna, sprzyja aglomeracji i agregacji. Gdy cząsteczki stykają się swymi powierzchniami zachodzi nieodwracalna agregacja. Natomiast aglomeraty mogą być rozbite na mniejsze lub nawet na indywidualne cząstki w wyniku zastosowania homogenizacji mechanicznej lub ultradźwiękowej [1,27]. Rozbijanie ultradźwiękami można wykonać za pomocą homogenizatora ultradźwiękowego typu sondy lub urządzenia do kąpeli ultradźwiękowej. Istnieją jednak między nimi znaczne różnice w wydajności i skuteczności. Urządzenie do kąpeli ultradźwiękowej może generować słabe ultradźwięki o wartości około 20–40 W/L i bardzo nierównomierny ich rozkład, podczas gdy urządzenie z sondą ultradźwiękową może zapewnić tysiąckrotnie większą moc [28,29].

Analiza publikacji poświęconych tej technice niestety wykazała dużą rozpiętość stosowanych parametrów pracy sonikatora: czasu trwania sonikacji (od 3 minut do 2 godzin), częstotliwości (od 20 do 40 kHz) oraz mocy (od 100 do 750 W) [27,29-31]. Zwłaszcza na temat ustalenia optymalnego czasu trwania sonikacji pojawia się wiele sprzecznych doniesień. W pracy [28] podano, że wydłużenie czasu i mocy ultradźwięków prowadzi do zwiększenia stabilności nanocieczy i zmniejszenia rozmiaru klastrow. Natomiast Nguyen i wsp. [30] uznali, że optymalny czas sonikacji to 3 minuty, a przedłużanie sonikacji może prowadzić do reaglomeracji cząstek.

Jeśli zawiesina nie jest wystarczająco ustabilizowana to w krótkim czasie po zastosowaniu wibracji ultradźwiękowej może zachodzić reaglomeracja. Tendencja ta jest szczególnie silna w przypadku małych cząstek, ze względu na duży udział atomów powierzchniowych w stosunku do atomów objętościowych. Warunkiem stabilności dyspersji wodnej jest wartość potencjału zeta większa niż 30 mV. Wzrost wartości potencjału zeta można osiągnąć wprowadzając do układu surfaktanty lub znacznie zmieniając wartość pH. Długie cząsteczki surfaktantu umieszczone pomiędzy nanocząstkami umożliwiają zachowanie pewnej odległości między nimi i niedopuszczenie do bliskiego kontaktu (efekt steryczny). Przy właściwym dla danej dyspersji pH, na powierzchni cząstek wytwarzają się ładunki jednoimienne, dzięki czemu cząstki się odpychają, a to utrudnia proces aglomeracji [32,33].

W badaniach dotyczących układów biologicznych zakres stosowanego pH jest dość wąski, więc metoda oparta na manipulowaniu wartością pH została odrzucona. Jako surfaktanty wybrano trzy modelowe związki powierzchniowo czynne różniące się charakterem chemicznym: anionowe dodecylsiarczan sodu (SDS) i cytrynian sodu, kationowy bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (CTAB) oraz niejonowy Pluronic 123. Przedstawione surfaktanty posiadają istotne znaczenie praktyczne; taki dobór reprezentantów umożliwia porównanie wpływu surfaktantów o odmiennym charakterze chemicznym na badane układy. Pozostało jeszcze zagadnienie kolejności stosowania

ultradźwięków i surfaktantów. Bihari i wsp. [33] sprawdzili rozkład wielkości cząstek w dyspersjach przygotowywanych w różnych wariantach: bez sonikacji (obecny surfaktant), sonikacja przed wprowadzeniem surfaktantu, różna intensywność sonikacji. Dla opisywanej przez nich dyspersji nanocząstek TiO_2 najkorzystniejsze okazało się przeprowadzenie sonikacji przed wprowadzeniem surfaktantu.



Rys. 1. Procentowy udział cząstek o danych średnicach w zawiesinach z cytrynianem sodu sonikowanych przez 20 minut: ■ pomiar po przygotowaniu, ▲ pomiar godzinę po przygotowaniu; ● sonikacja przed dodaniem cytrynianu sodu;

Fig. 1. Particle percentage in the size distribution in the suspensions with sodium citrate sonicated for 20 minutes; ■ measurement after preparation, ▲ measurement one hour after preparation; ● sonication before adding sodium citrate;

W niniejszej pracy hydrodynamiczny rozkład wielkości nanocząstek w różnych układach sprawdzono metodą dyfrakcji laserowej, przy użyciu aparatu Malvern 2000. Na rysunku 1 zaprezentowano procentowy udział poszczególnych frakcji cząstek tlenku niklu w zawiesinach przygotowanych na bazie roztworu soli mineralnych z dodatkiem cytrynianu sodu, którą sonikowano przez 20 minut (pomiar bezpośrednio po przygotowaniu i po godzinie) oraz w zawiesinie na bazie roztworu soli mineralnych, do której dodano cytrynian sodu dopiero po 20 minutowym sonikowaniu. Zastosowanie ultradźwięków przed wprowadzeniem surfaktantu spowodowało spadek udziałów najmniejszych cząstek. Rozkład wielkości cząstek w pożywce mineralnej oraz w zawiesinach zawierających cytrynian sodu lub CTAB był bardzo zbliżony (tabela 1). Ze względu na silne pienienie próbek, nie można było przeprowadzić pomiaru wielkości cząstek w obecności pozostałych surfaktantów.

Tabela 1. Udziały nanocząstek w różnych dyspersjach.
Table 1. Shares of nanoparticles in different dispersions.

Ośrodek dyspersyjny	Sonikacja	Udział cząstek o średnicy poniżej 475 nm, %	Udział cząstek o średnicy poniżej 950 nm, %
Pożywka	20 minut	71,7	95,4
Pożywka + cytrynian	20 minut	72,15	95,5
Pożywka + cytrynian; pomiar po godzinie	20 minut	70,5	94,9
Pożywka + cytrynian	20 minut, przed dodaniem cytrynianu	66,3	93,9
Pożywka + CTAB	20 minut	70,3	94,8

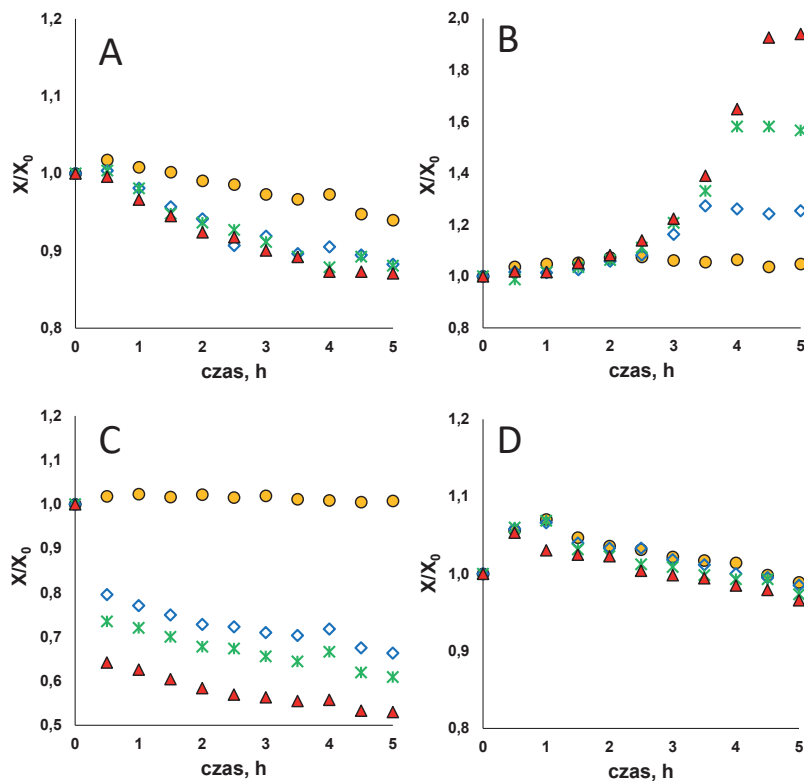
Stwierdzono, że w analizowanych próbkach średnicę poniżej 475 nm ma od 66% do 72% cząstek, zaś średnicę poniżej 950 nm ma od 93% do 95,5 % cząstek. W żadnej z próbek nie wykazano obecności cząstek mniejszych niż 180 nm.

3.2. SURFAKTANTY

Wprowadzane wraz z zawiesiną nanocząstek surfaktanty mogą wpływać na przebieg procesu biodegradacji fenolu. Pozytywny lub negatywny wpływ dodatku związków powierzchniowo-czynnych silnie zależy od szczepu bakterii, interakcja między nimi jest unikalna dla każdego układu węglowodór-surfaktant-mikroorganizm. Środki powierzchniowo-czynne nie tylko zwiększają wchłanianie składników poprzez micelną solubilizację i emulsyfikację, lecz mogą również zmieniać charakterystykę powierzchni komórek drobnoustrojów. Co więcej, węglowodory w takich mieszaninach mogą być trudniej dostępne, a surfaktanty mogą charakteryzować się naturalną biodegradowalnością lub wręcz odwrotnie – toksycznością [34,35].

Stąd konieczne było przeprowadzenie kilku dodatkowych testów przed wprowadzeniem do układów mikrobiologicznych zawiesiny nanocząstek przygotowanej z dodatkiem surfaktantu. W pierwszej serii testowano układy, w których surfaktanty były jedynymi dostępnymi dla bakterii związkami organicznymi, w drugiej serii hodowle suplementowano dodatkowo fenolem. Przyrosty biomasy w zawiesinach o różnych stężeniach związków powierzchniowo-czynnych zilustrowano wykresami zależności $X/X_0=f(t)$. Jeden z wybranych przez nas surfaktantów – CTAB, poza najniższym badanym stężeniem, okazał się silnym inhibitorem wzrostu szczepu KB2 (rys.2C). W całym zakresie badanych stężeń P123 zanotowano niewielki przyrost biomasy w pierwszej godzinie i spadek wartości stosunku X/X_0 w kolejnych pomiarach. Dla SDS taki efekt zaobserwowano tylko dla najniższego stężenia tego surfaktantu (rys.2 A i D). Natomiast cytrynian sodu był wykorzystywany przez badany szczep

bakterii jako źródło węgla i energii co skutkowało, proporcjonalnym do stężenia substratu, przyrostem biomasy (rys.2B).

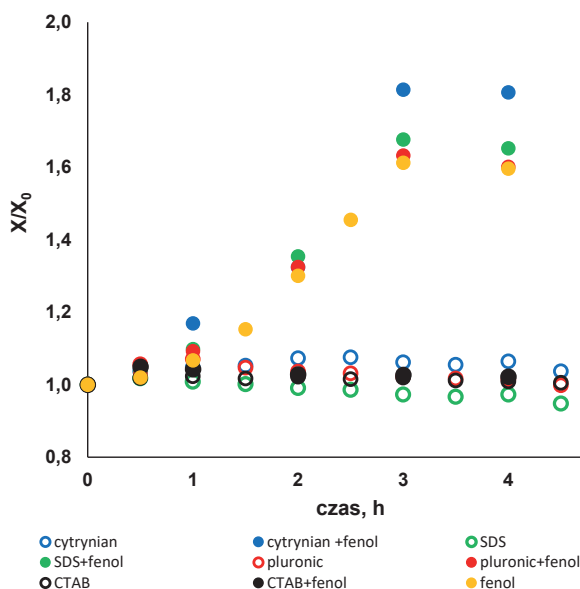


Rys. 2. Surfaktanty jako źródło węgla i energii dla szczepu *St. maltophilia* KB2. A) SDS; B) cytrynian sodu; C) CTAB; D) Pluronic 123; Stężenia, mM: 0,067 ●; 0,333 ◆; 0,666 *; 1 ▲

Fig. 2. Surfactants as a source of carbon and energy for the strain *St. maltophilia* KB2; A) SDS; B) sodium citrate; C) CTAB; D) Pluronic 123; Concentrations: 0.067 ●; 0.333 ◆; 0.666 *; 1 ▲

Na rysunku 3 porównano przebieg hodowli prowadzonych z udziałem surfaktantów w stężeniu 0,067mM oraz fenolu ($100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$) lub bez tego substratu. Przy takim stężeniu CTAB nie zaobserwowano wzrostu stężenia biomasy ani zmiany stężenia fenolu. Co prawda SDS oraz Pluronic123, jako pojedyncze substraty, wykazały słaby charakter inhibitujący, jednak w układach surfaktant-fenol-mikroorganizmy nie zaobserwowano spadku wartości X/X_0 , a nawet, w porównaniu z hodowlą prowadzoną bez surfaktantów, uzyskane dla SDS wartości X/X_0 były wyższe. Zarówno w przypadku SDS, jak i P123 degradacja fenolu trwała o godzinę dłużej niż w hodowli nie zawierającej surfaktantu. W obecności cytrynianu sodu również stwierdzono wydłużenie czasu rozkładu fenolu,

lecz przyrost biomasy był intensywniejszy. Nie monitorowano stężenia surfaktantu, możemy więc tylko przypuszczać, na podstawie analizy wykresów $X/X_0=f(t)$ (rys.2B i rys.3), że cytrynian jest dodatkowym źródłem węgla i energii dla szczepu KB2.



Rys. 3. Wpływ obecności surfaktantów w stężeniu 0,067 mM na wzrost szczepu *St. maltophilia* KB2 w hodowlach o początkowym stężeniu fenolu $100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$.

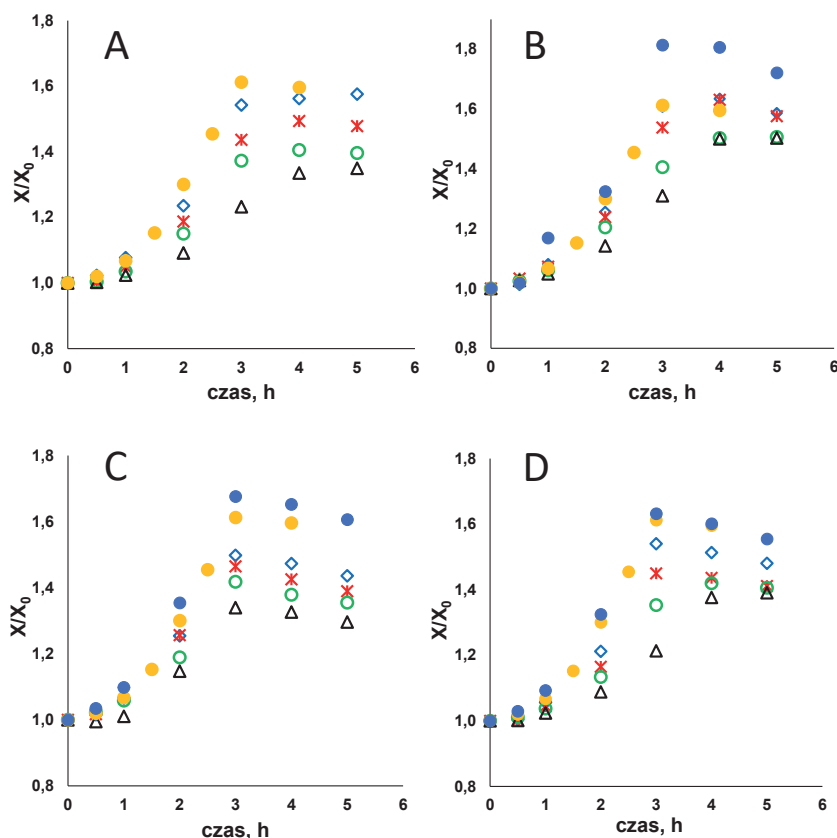
Fig. 3. The effect of the surfactants presence at a concentration of 0.067 mM on the *St. maltophilia* KB2 growth in cultures with an initial phenol concentration of $100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$.

3.3. NANOCZĄSTKI

Wpływ obecności nanocząstek tlenku niklu badano w hodowli bez surfaktantu oraz w hodowlach z niewielkim dodatkiem cytrynianu sodu, SDS lub Pluronic 123. Ze względu na wstrzymany rozkład fenolu i opisaną wcześniej inhibicję wzrostu komórek surfaktantem CTAB, zrezygnowano z tego związku powierzchniowo–czynnego. Wprowadzenie do hodowli nanocząstek tlenku niklu nie zahamowało procesu biodegradacji fenolu, a reakcja populacji bakterii była uzależniona od sposobu przygotowania zawiesiny nanocząstek. Wydłużenie czasu trwania rozkładu fenolu z 3 do 4 godzin zaobserwowano po wprowadzeniu największych dawek nano NiO w postaci koloidu przygotowanego z dodatkiem P123 lub cytrynianu sodu. We wszystkich testach stwierdzono słabszy przyrost biomasy, proporcjonalny do stężenia nanocząstek (rys.4). Im więcej nano tlenku wprowadzano, tym niższe końcowe stężenie

biomasy uzyskiwano. W tabeli 2 przedstawiono przyrosty biomasy w postaci stosunku X/X_0 przy najniższych stężeniach surfaktantów w różnych układach eksperymentalnych. Efekt inhibicji wywołany wprowadzeniem nanocząstek widoczny jest dla każdego surfaktantu.

Biorąc pod uwagę uzyskane rozbicie aglomeratów, inhibicję wzrostu komórek, przebieg hodowli w układach surfaktant-fenol-mikroorganizmy, ocenę wpływu obecności nano tlenku niklu na biodegradację fenolu należy oprzeć o wyniki pomiarów w układzie cytrynian sodu-fenol-nano tlenek niklu- szczep KB2.



Rys. 4. Wpływ różnych stężeń nano tlenku niklu na wzrost szczepu *St. maltophilia* KB2; początkowe stężenie fenolu $100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$; stężenia nano tlenku, $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$: 0 ●; 13,3 ◆; 20 *; 26,6 ○; 33,3 ▲
A) brak surfaktantu; B) cytrynian sodu; C) SDS; D) Pluronic 123; tylko fenol ●.

Fig. 4. Effect of different nano nickel oxide concentration on the growth of *St. maltophilia* KB2; initial phenol concentration $100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$; nano oxide concentrations, $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$: 0 ●; 13,3 ◆; 20 *; 26,6 ○; 33,3 ▲
A) without surfactant; B) sodium citrate; C) SDS; D) Pluronic 123; phenol alone ●.

Tabela 2. Porównanie uzyskanych w obecności różnych surfaktantów wartości stosunku X/X_0 .
 Table 2. Comparison of the X/X_0 ratio obtained for different surfactants.

	Cytrynian sodu	Pluronic123	SDS
Surfaktant (0,067mM)	1,075	1,069	1,017
Surfaktant+fenol	1,814	1,676	1,676
Surfaktant+fenol+nanocząstki	1,635	1,540	1,498

WNIOSKI

- Aktywność biologiczna nanocząstek jest zależna od ich rozmiaru, składu chemicznego, struktury powierzchni, rozpuszczalności, kształtu i skłonności do agregacji.
- Jako potencjalne mechanizmy oddziaływania antybakteryjnego wymienia się wpływ na strukturę i funkcjonowanie błon komórkowych, zaburzenia procesów metabolicznych na skutek tworzenia się reaktywnych form tlenu oraz negatywny wpływ na aktywność enzymów.
- Ze względu na rozkład wielkości cząstek najkorzystniejszy sposób przygotowania bazowej zawiesiny nano tlenku niklu to wprowadzenie do roztworu soli mineralnych cytrynianu sodu przed 20 minutową sonikacją.
- Ze względu na silną inhibicję CTAB nie należy prowadzić testów oceniających właściwości szczepu KB2 w obecności tego surfaktantu.
- Wykorzystywane w badaniach surfaktanty nie tylko stabilizowały bazową zawiesinę nanocząstek, lecz także miały wymierny wpływ na wzrost liczby bakterii oraz przebieg biodegradacji fenolu.
- Szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 utrzymuje zdolność rozkładu fenolu w środowisku zawierającym nanocząstki tlenku niklu.

OZNACZENIA – SYMBOLS

X	– stężenie biomasy, $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ biomass concentration
X_0	– początkowe stężenie biomasy, $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ initial biomass concentration
t	– czas, h time

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Świdarska-Środa A., Łojkowski W., Lewandowska M., Kurzydłowski K., 2016. Świat nanocząstek, PWN Warszawa
- [2] Buchman, J.T., Hudson-Smith, N.V., Landy, K.M., Haynes, C.L., 2019. Understanding Nanoparticle Toxicity Mechanisms To Inform Redesign Strategies To Reduce Environmental Impact. *Acc. Chem. Res.* 52, 1632–1642. doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00053
- [3] Nastulyavichus, A., Shahov, P., Khaertdinova, L., Tolordava, E., Saraeva, I., Yushina, Y., Rudenko, A., Ionin, A., Khmelinskiy, R., Khmelenin, D., Borodina, T., Kharin, A., Kudryashov, S., 2021. Bactericidal impact of nickel-oxide nanoparticles on foodborne pathogens: Complementary microbiological and IR-spectroscopic insights. *Applied Surface Science* 558, 149857. doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149857
- [4] Slavin, Y.N., Asnis, J., Häfeli, U.O., Bach, H., 2017. Metal nanoparticles: understanding the mechanisms behind antibacterial activity. *J Nanobiotechnol* 15, 65. doi.org/10.1186/s12951-017-0308-z
- [5] Soares, E.V., Soares, H.M.V.M., 2021. Harmful effects of metal(loid) oxide nanoparticles. *Appl Microbiol Biotechnol* 105, 1379–1394. doi.org/10.1007/s00253-021-11124-1
- [6] Guerrero Correa, M., Martínez, F.B., Vidal, C.P., Streitt, C., Escrig, J., de Dicastillo, C.L., 2020. Antimicrobial metal-based nanoparticles: a review on their synthesis, types and antimicrobial action. *Beilstein J. Nanotechnol.* 11, 1450–1469. doi.org/10.3762/bjnano.11.129
- [7] Metryka, O., Wasilkowski, D., Mrozik, A., 2021. Insight into the Antibacterial Activity of Selected Metal Nanoparticles and Alterations within the Antioxidant Defence System in *Escherichia coli*, *Bacillus cereus* and *Staphylococcus epidermidis*. *IJMS* 22, 11811. doi.org/10.3390/ijms222111811
- [8] Auffan, M., Rose, J., Wiesner, M.R., Bottero, J.-Y., 2009. Chemical stability of metallic nanoparticles: A parameter controlling their potential cellular toxicity in vitro. *Environmental Pollution* 157, 1127–1133. doi.org/10.1016/j.envpol.2008.10.002
- [9] Hussein, B.Y., Mohammed, A.M., 2021. Biosynthesis and characterization of nickel oxide nanoparticles by using aqueous grape extract and evaluation of their biological applications. *Results in Chemistry* 3, 100142. doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100142
- [10] Avramescu, M.-L., Chénier, M., Palaniyandi, S., Rasmussen, P.E., 2020. Dissolution behavior of metal oxide nanomaterials in cell culture medium versus distilled water. *J Nanopart Res* 22, 222. doi.org/10.1007/s11051-020-04949-w
- [11] Wang, D., Lin, Z., Wang, T., Yao, Z., Qin, M., Zheng, S., Lu, W., 2016. Where does the toxicity of metal oxide nanoparticles come from: The nanoparticles, the ions, or a combination of both? *Journal of Hazardous Materials* 308, 328–334. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.066
- [12] Oukarroum, A., Barhoumi, L., Samadani, M., Dewez, D., 2015. Toxic Effects of Nickel Oxide Bulk and Nanoparticles on the Aquatic Plant *Lemna gibba* L. *BioMed Research International* 2015, 1–7. doi.org/10.1155/2015/501326
- [13] Shinohara, N., Zhang, G., Oshima, Y., Kobayashi, T., Imatanaka, N., Nakai, M., Sasaki, T., Kawaguchi, K., Gamo, M., 2017. Kinetics and dissolution of intratracheally administered nickel oxide nanomaterials in rats. *Part Fibre Toxicol* 14, 48. doi.org/10.1186/s12989-017-0229-x
- [14] Gąszczak, A., Szczyrba E., Szczotka, A., Greń, I., 2021. Effect of Nickel as Stress Factor on Phenol Biodegradation by *Stenotrophomonas maltophilia* KB2. *Materials* 14, no. 20: 6058. doi.org/10.3390/ma14206058
- [15] Djebbi, E., Bonnet, D., Pringault, O., Tlili, K., Yahia, M.N.D., 2021. Effects of nickel oxide nanoparticles on survival, reproduction, and oxidative stress biomarkers in the marine calanoid copepod *Centropages ponticus* under short-term exposure. *Environ Sci Pollut Res* 28, 21978–21990. doi.org/10.1007/s11356-020-11781-1
- [16] Khairnar, S.D., Shrivastava, V.S., 2019. Facile synthesis of nickel oxide nanoparticles for the degradation of Methylene blue and Rhodamine B dye: a comparative study. *Journal of Taibah University for Science* 13, 1108–1118. doi.org/10.1080/16583655.2019.1686248
- [17] Kar, S., Pathakoti, K., Tchounwou, P.B., Leszczynska, D., Leszczynski, J., 2021. Evaluating the cytotoxicity of a large pool of metal oxide nanoparticles to *Escherichia coli*: Mechanistic

- understanding through In Vitro and In Silico studies. *Chemosphere* 264, 128428. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128428
- [18] Altaee, M.F., Yaaqoob, L.A., Kamona, Z.K., 2020. Evaluation of the Biological Activity of Nickel Oxide Nanoparticles as Antibacterial and Anticancer Agents. *eijs* 2888–2896. doi.org/10.24996/eijs.2020.61.11.12
- [19] Behera, N., Arakha, M., Priyadarshinee, M., Pattanayak, B.S., Soren, S., Jha, S., Mallick, B.C., 2019. Oxidative stress generated at nickel oxide nanoparticle interface results in bacterial membrane damage leading to cell death. *RSC Adv.* 9, 24888–24894. doi.org/10.1039/C9RA02082A
- [20] Khashan, K.S., Sulaiman, G.M., 2016. Synthesis, characterization and antibacterial activity of colloidal NiO nanoparticles. *Pak. J. Pharm. Sci.* 7.
- [21] Ilbeigi, G., Kariminik, A., Moshafi, M.H., 2019. The Antibacterial Activities of NiO Nanoparticles Against Some Gram-Positive and Gram-Negative Bacterial Strains. *Int J Basic Sci Med* 4, 69–74. doi.org/10.15171/ijbsm.2019.14
- [22] Vijaya Kumar, P., Jafar Ahamed, A., Karthikeyan, M., 2019. Synthesis and characterization of NiO nanoparticles by chemical as well as green routes and their comparisons with respect to cytotoxic effect and toxicity studies in microbial and MCF-7 cancer cell models. *SN Appl. Sci.* 1, 1083. doi.org/10.1007/s42452-019-1113-0
- [23] Kumari, B., Singh, D.P., 2016. A review on multifaceted application of nanoparticles in the field of bioremediation of petroleum hydrocarbons. *Ecological Engineering* 97, 98–105. doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.08.006
- [24] Gong, X., Huang, D., Liu, Y., Peng, Z., Zeng, G., Xu, P., Cheng, M., Wang, R., Wan, J., 2018. Remediation of contaminated soils by biotechnology with nanomaterials: bio-behavior, applications, and perspectives. *Critical Reviews in Biotechnology* 38, 455–468. doi.org/10.1080/07388551.2017.1368446
- [25] Yu, B., Jin, X., Kuang, Y., Megharaj, M., Naidu, R., Chen, Z., 2015. An integrated biodegradation and nano-oxidation used for the remediation of naphthalene from aqueous solution. *Chemosphere* 141, 205–211. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.050
- [26] Szczyrba E., Gąszczak A., Szczotka A., Kolarczyk H., Janus B., 2020. Wpływ niklu na wzrost szczepu *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 w obecności fenolu. *Prace Naukowe ICh PAN*, 24, 95–106
- [27] Keller, A.A., Wang, H., Zhou, D., Lenihan, H.S., Cherr, G., Cardinale, B.J., Miller, R., Ji, Z., 2010. Stability and Aggregation of Metal Oxide Nanoparticles in Natural Aqueous Matrices. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1962–1967. doi.org/10.1021/es902987d
- [28] Asadi, A., Pourfattah, F., Miklós Szilágyi, I., Afrand, M., Żyła, G., Seon Ahn, H., Wongwises, S., Minh Nguyen, H., Arabkoohsar, A., Mahian, O., 2019. Effect of sonication characteristics on stability, thermophysical properties, and heat transfer of nanofluids: A comprehensive review. *Ultrasonics Sonochemistry* 58, 104701. doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104701
- [29] Jiang, J., Oberdörster, G., Biswas, P., 2009. Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies. *J Nanopart Res* 11, 77–89. doi.org/10.1007/s11051-008-9446-4
- [30] Nguyen, V.S., Rouxel, D., Hadji, R., Vincent, B., Fort, Y., 2011. Effect of ultrasonication and dispersion stability on the cluster size of alumina nanoscale particles in aqueous solutions. *Ultrasonics Sonochemistry* 18, 382–388. doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.07.003
- [31] Yi, S., Babadagli, T., Li, H., 2020. Stabilization of nickel nanoparticle suspensions with the aid of polymer and surfactant: static bottle tests and dynamic micromodel flow tests. *Pet. Sci.* 17, 1014–1024. doi.org/10.1007/s12182-020-00433-1
- [32] Yıldız, G., Ağbulut, Ü., Gürel, A.E., 2021. A review of stability, thermophysical properties and impact of using nanofluids on the performance of refrigeration systems. *International Journal of Refrigeration* 129, 342–364. doi.org/10.1016/j.iijrefrig.2021.05.016
- [33] Bihari, P., Vippola, M., Schultes, S., Praetner, M., Khandoga, A.G., Reichel, C.A., Coester, C., Tuomi, T., Rehberg, M., Krombach, F., 2008. Optimized dispersion of nanoparticles for biological in vitro and in vivo studies. *Part Fibre Toxicol* 5, 14. doi.org/10.1186/1743-8977-5-14

- [34] Zdarta, A., Smulek, W., Pacholak, A., Dudzińska-Bajorek, B., Kaczorek, E., 2020. Surfactant addition in diesel oil degradation – how can it help the microbes? J Environ Health Sci Engineer 18, 677–686. doi.org/10.1007/s40201-020-00494-9
- [35] Mohanty, S., Jasmine, J., Mukherji, S., 2013. Practical Considerations and Challenges Involved in Surfactant Enhanced Bioremediation of Oil. BioMed Research International Article ID 328608. doi.org/10.1155/2013/328608

AGNIESZKA GĄSZCZAK, ELŻBIETA SZCZYRBA, ANNA SZCZOTKA, HANNA KOLARCZYK, BOŻENA JANUS

WHAT ARE THE EFFECT OF NICKEL OXIDE NANOPARTICLES ON THE STENOTROPHOMONAS MALTOPHILIA KB2 GROWTH IN THE PRESENCE OF PHENOL?

Nanoparticles have existed in the environment for hundreds of years as anthropogenic materials (designed or released as unintended by-products), but also naturally. The interest in nanoparticles results from their specific optical, physical and chemical properties that are significantly different from bulk materials. The benefits of nanotechnology are widely publicized, however despite conducting experimental research on the risk posed by nanomaterials, it has not been clearly explained to what extent nanoparticles affect living organisms. So far, it has been established that the exposure of organisms to nanoparticles may result in the formation of reactive oxygen species much more than are naturally produced in biological systems. In addition they are absorbed through the cell membrane, followed by direct interaction with the functional groups of proteins and nucleic acids, damaging enzyme activity, changing the cell structure, affecting the normal physiological processes, and ultimately inhibiting the microorganism. The biological activity, mechanism and kinetics of nanoparticles penetration into the cell and their impact on individual organelles depend on several morphological parameters: size and tendency to agglomeration, shape, chemical composition and structure of the surface.

An important and difficult stage of the research was the preparation of nickel oxide nanoparticles base suspension, especially maintain the fragmentation of the particles and the homogeneity of the dispersion. Due to the particle size distribution, the most advantageous way to prepare the base suspension is to introduce sodium citrate into the mineral salt solution before 20 minutes of sonication. Surfactants introduced with the suspension of nanoparticles may affect the course of the phenol biodegradation process so it was necessary to conduct some additional tests. In the first series of experiments, surfactants were the only organic compounds available to bacteria, and in the second series, the cultures were also supplemented with phenol. The surfactants used in the research not only stabilized the base suspension of nanoparticles, but also had a measurable effect on the number of bacteria and the course of phenol biodegradation. The increases in biomass in suspensions with different concentrations of surfactants were illustrated by the graphs of the relationship $X/X_0 = f(t)$. CTAB turned out to be a strong growth inhibitor of the *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 strain, on the other hand, sodium citrate was used by the tested bacterial strain as a source of carbon and energy, which resulted in a biomass growth proportional to the concentration of the substrate.

The effect of the presence of nickel oxide nanoparticles was investigated in cultures without surfactant and in cultures with a small addition of sodium citrate, SDS or P 123. Due to the inhibited phenol

decomposition and the previously described inhibition of cell growth with the CTAB surfactant, this surface-active compound was abandoned. The introduction of nickel oxide nanoparticles into the culture did not inhibit the phenol biodegradation process, and the reaction of the bacterial population depended on the method of preparing the nanoparticle suspension.

Received: 30.11.2021

Accepted: 23.12.2021

KRZYSZTOF GOSIEWSKI*, ANNA PAWLACZYK-KUREK*,
MANFRED JASCHIK*, ARTUR WOJDYŁA*, TADEUSZ KLESZCZ*,
TADEUSZ MACHEJ**, LESZEK MICHAŁSKI**

REALNE MOŻLIWOŚCI UTYLIZACJI METANU Z POWIETRZA WENTYLACYJNEGO KOPALN WĘGLA KAMIENNEGO Z ODZYSKIEM ENERGII

* Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

** „KATALIZATOR” Spółka z o.o., ul. Torowa 3s, 30-435 Kraków

Omówiono problemy utylizacji niskostężonego metanu emitowanego z powietrzem wentylacyjnym kopalń węgla kamiennego do atmosfery. Dokonano krótkiego przeglądu proponowanych w literaturze metod takiej utylizacji, ze szczególnym uwzględnieniem aspektów realizacji przemysłowej na obiektach w dużej skali. Praca obejmuje doświadczenia ICh PAN w omawianej dziedzinie zarówno eksperymentalne jak i symulacyjne.

Słowa kluczowe: spalanie termiczne, metan, reaktor rewersyjny

The problems related to the utilization of low-concentration methane emitted with the ventilation air from coal mines into the atmosphere are discussed. A short review of the methods of such utilization proposed in the literature was made, with particular emphasis on the aspects of industrial implementation on large-scale facilities. The work includes the experimental and simulation experiences of ICE PAS in the thermal combustion of methane in a flow reversal reactor.

Keywords: thermal combustion, methane, reversal reactor

1. WPROWADZENIE

Intensywne zainteresowanie problemem utylizacji metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń pojawiło się w ostatnim dziesięcioleciu poprzedniego wieku. Powodem było nie tylko powstanie w roku 1988 Międzyrządowego Zespołu ds. Zmian Klimatu (IPCC), oraz wymagania podpisanego w roku 1997 Protokołu z Kioto [1], lecz również świadomość, że bardzo rozcieńczony metan emitowany do atmosfery, ze względu na bardzo duże natężenia przepływu, powoduje olbrzymie straty cennego paliwa. Wg [2] globalna światowa emisja metanu tą drogą wynosi 14 mld m³·rok⁻¹. Jest

to ilość bliska rocznemu zużyciu gazu ziemnego w Polsce, skoro krajowe zużycie w 2018 r. osiągnęło 17,2 mld m³ (bez eksportu).

Dobrą klasyfikację sposobów wykorzystania tego paliwa znaleźć można w przeglądowej pracy [3]. Analizowane metody podzielono tam na dwie podstawowe kategorie:

- (A) Zastosowania pomocnicze VAM (*ancillary uses*). Do kategorii tej zalicza się rozwiązania, w których VAM dodaje się (pomocniczo) do urządzeń energetycznych, w których wysoką temperaturę spalania zapewnia inne paliwo podstawowe.
- (B) Zastosowania główne (*principal uses*), w których VAM stanowi podstawowe, lub nawet jedyne paliwo.

Do kategorii (A) zalicza się te rozwiązania, w których powietrze wentylacyjne zastępowałoby powietrze atmosferyczne wprowadzane w znanych metodach spalania. W [3] wymienia się więc: turbiny gazowe, silniki o spalaniu wewnętrznym, a także (w zasadzie przede wszystkim) spalające węgiel elektrownie i urządzenia ciepłownicze. Wydaje się, że rozwiązania takie byłyby najprostsze i najtańsze inwestycyjnie, a także eksploatacyjnie. Jednak szybko okazało się, że są to pomysły bardziej teoretyczne, niż praktyczne. Szyb wentylacyjny emituje kilkaset tysięcy m³·h⁻¹ powietrza wentylacyjnego. W Polsce istnieją szyby pracujące na przepływach znacznie przekraczających milion m³·h⁻¹. Urządzenia energetyczne potrzebujące do spalania tak dużych strumieni powietrza to urządzenia o dużej mocy, co najmniej kilkaset MW, które musiałyby znajdować się w niewielkiej odległości od kopalni. Warunek ten trudno jest spełnić, choć zasilanie miejscowych ciepłowni choćby częścią powietrza wentylacyjnego powinno być brane pod uwagę.

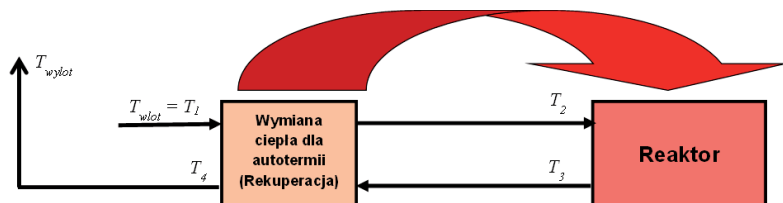
Kategoria (B), w której VAM jest podstawowym paliwem obejmuje przede wszystkim tzw. reaktory z rewersją przepływu, choć [3] wymienia również rekuperacyjne turbiny gazowe, turbiny ze spalaniem katalitycznym, a także monolityczne reaktory z rekuperacją (CMR). Z nowszej publikacji [4] wynika, że rozwiązania wykorzystujące spalanie w turbinach, aby być efektywne, mogą wymagać wzbogacania VAM do wyższych stężeń.

Obecnie, w literaturze dotyczącej utylizacji VAM najwięcej uwagi poświęca się jednak reaktorom rewersyjnym, więc w dalszej części będziemy bardziej szczegółowo omawiać tylko takie rozwiązania.

2. AUTOTERMIA I REAKTORY Z REWERSJĄ PRZEPŁYWU

Reakcje spalania, niezależnie od tego czy przebiegają z zastosowaniem katalizatora, czy bez, wymagają podgrzania do tzw. temperatury zapłonu (inicjacji) reakcji, aby zapoczątkować jej przebieg. Po inicjacji reakcja generuje mniejsze lub większe ilości ciepła. Pomysł wykorzystania tego ciepła w celu podgrzania do temperatury zapłonu mieszaniny chłodnych substratów znany jest od dawna. Kiedy dla odpowiedniego

podgrzania mieszaniny wystarcza tylko ciepło egzotermicznej reakcji i nie ma potrzeby wprowadzania dodatkowej energii do jej podgrzania, wówczas proces nazwiemy autotermicznym. Uproszczony schemat blokowy takiego procesu pokazano na rys. 1.

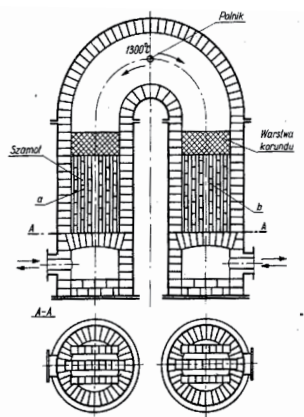


Rys. 1. Uproszczony, ogólny schemat autotermicznego odzysku ciepła reakcji
Fig. 1. A simplified, general scheme of autothermal reaction heat recovery

Najprostszym aparaturowym rozwiązaniem układu pokazanego blokowo na rys. 1 jest umieszczenie na wlocie wymiennika ciepła (rekuperatora), w którym opuszczający reaktor gorący gaz po egzotermicznej reakcji o temperaturze T_3 oddawałby ciepło chłodnym gazom wlotowym o temperaturze T_l (np. powietrzu wentylacyjnemu), by podgrzać je do temperatury niezbędnej dla zapłonu reakcji. W przypadku spalania VAM byłby to wymiennik ciepła typu: gaz-gaz, np. płaszczowo-rurowy. Wymienniki takie, zwłaszcza o dużej powierzchni wymiany ciepła, posiadają zwykle niskie współczynniki wymiany, a co za tym idzie duże wymiary, co z kolei skutkuje dużym kosztem i dużymi stratami ciepła do otoczenia. Znacznie korzystniej jest dokonać zintegrowania procesu rekuperacyjnej wymiany ciepła w jednym aparacie z reakcją, w którym zachodziłaby zarówno wymiana ciepła, jak i egzotermiczna reakcja spalania. Aparaty takie nazwano w literaturze reaktorami autotermicznymi (*autothermal reactors*). Dobry przegląd takich rozwiązań zawiera lit. [5]. Do spalania niskostężonych węglowodorów, w tym również metanu, obecnie w tej kategorii najczęściej stosuje się tzw. reaktory z rewersją przepływu, w których wymiana ciepła odbywa się nie na drodze przenikania ciepła przez przegrodę, lecz poprzez tzw. regenerację ciepła. Najbardziej znany rodzaj regeneratora ciepła to stosowany w instalacjach kotłowych obrotowy wymiennik typu Ljungström opatentowany dawno, bo już w roku 1930 [6]. Lit. [5] jako jedno z rozwiązań reaktorów autotermicznych, wymienia wprowadzić reaktory z obrotowym regeneratorem, jednak w praktyce spalania zanieczyszczeń regenerację ciepła uzyskuje się nie przez obrót aparatu, lecz sposobem cyklicznej zmiany kierunku przepływu (rewersję) przez wypełnienie reaktora.

Reaktory rewersyjne mają również długą historię. Warto wspomnieć, że nestor polskiej inżynierii chemicznej i zarazem twórca Instytutu Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach, prof. Tadeusz Hobler już w starszych wydaniach swojej monografii dotyczącej wymiany ciepła i wymienników [7], jako przykład aparatu do regeneracyjnej wymiany ciepła przytacza pokazany na rys. 2 reaktor do konwersji metanu parą wodną. W aparacie tym, w którym zresztą przebiega endotermiczna reakcja reformingu parowego ciepło niezbędne do przebiegu tej reakcji dostarcza wprowadzić palnik

w górnej części urządzenia, ale dla ekonomii tego procesu reżim cieplny podtrzymywany jest przez cykliczną zmianę kierunku przepływu. Jest to więc istotnie reaktor rewersyjny, choć nikt go tak wówczas nie nazywał. Wymuszana rewersja przepływu nie dopuszcza do ucieczki ciepła na zewnątrz i poprawia ekonomię procesu.



Rys. 2. Piec do termicznego rozkładu metanu parą wodną z komorami do regeneracji ciepła wg [7]

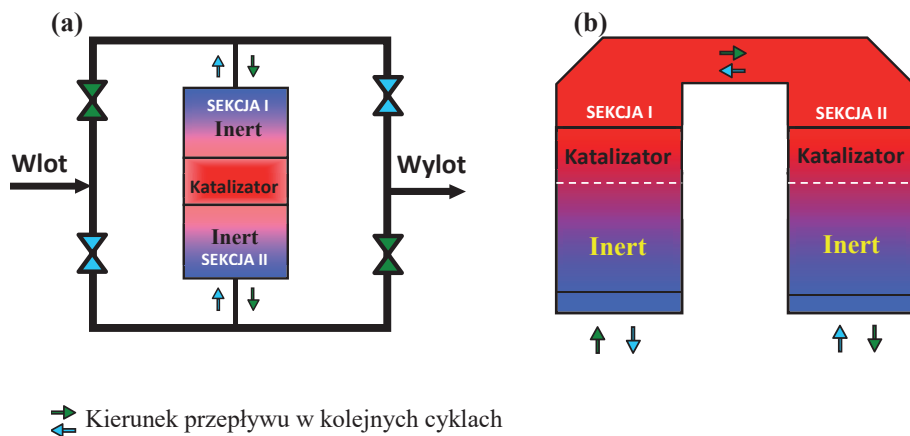
Fig. 2. Furnace for thermal decomposition of methane with steam with chambers for heat regeneration acc. [7]

Pierwszy patent na rewersyjny aparat do spalania zanieczyszczeń gazowych [8] udzielony był w USA już w roku 1938. Jednak znaczący wzrost ilości przemysłowych zastosowań reaktorów rewersyjnych notuje się dopiero od lat 70-tych poprzedniego stulecia. Literatura na temat katalitycznych reaktorów rewersyjnych CFRR jest niezmiernie bogata. Pierwsze szersze opracowania dotyczące teorii i praktyki tych reaktorów to liczne prace Matrosa m. in. [9, 10]. Sposób prowadzenia reakcji może być jednak w tej technologii zarówno katalityczny, jak i niekatalityczny. W przypadku reakcji spalania bez katalizatora często nazywa się je spalaniem termicznym, gdyż zachodzi ono w znacząco wyższych temperaturach. Termiczne reaktory rewersyjne TFRR posiadają warstwy materiału nieaktywnego chemicznie, zwykle ceramicznego wypełnienia zwanego *inertem*. Natomiast aparaty CFRR oprócz warstw *inertu* służącego do akumulacji ciepła posiadają warstwy aktywnego katalizatora.

Obecnie ilość pracujących instalacji rewersyjnych w świecie liczy się w setkach, o ile nie w tysiącach, co świadczy o tym, że sama zasada działania jest już dobrze sprawdzona w praktyce. Natomiast nowym zastosowaniem tej techniki jest spalanie metanu zawartego w powietrzu wentylacyjnym. Ze względu na trudniejszą specyfikę tego problemu technologia ta jest nadal w rozwoju.

3. ZASADA DZIAŁANIA REAKTORÓW REWERSYJNYCH

Obecnie reaktory rewersyjne do spalania zanieczyszczeń, zarówno katalityczne CFRR jak i niekatalityczne (termiczne) TFRR spotyka się w dwu zasadniczych konfiguracjach, pokazanych na rys. 3 „pionowej” (a) i „poziomej” (b). Identyczne konfiguracje stosować można dla reaktorów termicznych (TFRR). Zaletą konfiguracji pionowej, w której obie sekcje reaktora umieszczone są jedna nad drugą jest bardziej zwarta geometria wypełnienia i mniejsze zakłócenia przepływu strugi gazu przez reaktor. Natomiast wadą jest konieczność stosowania 4 oddzielnych zaworów dla realizowania rewersji. Ponadto w reaktorach katalitycznych istnieje utrudniony dostęp do złoża katalizatora, który wymaga okresowego oczyszczania lub wymiany. Konfiguracja pozioma posiada nieco gorsze warunki aerodynamiczne, jednak umożliwia zastosowanie zintegrowanych zaworów rewersyjnych w postaci 2 zaworów trójdrożnych przełączanych wspólnym trzpieniem, które pozwalają dokonywać rewersji przepływu z bardzo krótkim czasem przełączenia i zachowaniem dobrej ciągłości przepływu przez aparat. Ponadto konstrukcja ta zapewnia lepszy dostęp do wypełnienia. Z tego względu konfiguracja pozioma jest dość często stosowana w praktyce. Są jednak firmy, np. MEGTEC z USA [11], które z powodzeniem stosują również konfigurację pionową.



Rys. 3. Przykłady dwóch konfiguracji stosowanych w reaktorach rewersyjnych CFRR:

(a) konfiguracja pionowa; (b) konfiguracja pozioma

Fig. 3. Examples of the two configurations used in CFRR reversed flow reactors:

(a) vertical configuration; (b) horizontal configuration

Dla uruchomienia reaktora rewersyjnego należy wstępnie rozgrzać jego wypełnienie do temperatury zapłonu reakcji. Jeśli reakcja jest egzotermiczna i generuje ciepło wystarczające dla przekroczenia progu autotermii, to po wyłączeniu urządzeń

podgrzewających, wykorzystując akumulację ciepła w obu sekcjach reaktora poprzez cykliczną zmianę kierunku przepływu można zawracać ciepło zakumulowane do zaznaczonych na Rys. 3 kolorem czerwonym stref spalania, regeneracyjnie utrzymując stan nagrzania reaktora. Inaczej mówiąc, pokazany na rys. 1 zewnętrzny wymiennik ciepła, zastąpiony zostaje regeneratorem, wykorzystującym akumulację ciepła w pojemności cieplnej wypełnienia obu sekcji reaktora. Cykliczna zmiana kierunku przepływu, dokonywana jest w odpowiednim momencie, kiedy strefa gorąca zbliża się do wylotu reaktora, nie dopuszczając do wynoszenia zakumulowanego ciepła reakcji ze strumieniem wylotowym na zewnątrz. Powodowałoby to zwiększenie strat do otoczenia, znacznie zmniejszając sprawność cieplną urządzenia. W ten sposób średnia temperatura wylotowa z reaktora powinna być w praktyce niewiele wyższa niż wlotowa. Jeśli ciepło generowane przez reakcję powoduje, że średnia różnica temperatur między wylotem i wlotem reaktora jest znaczna, wówczas można starać się utylizować nadwyżki energii. Warto to jednak robić tak, aby odbierać ciepło z gorącej strefy reaktora, a nie z jego wylotu, gdzie temperatura spalin jest znacząco niższa.

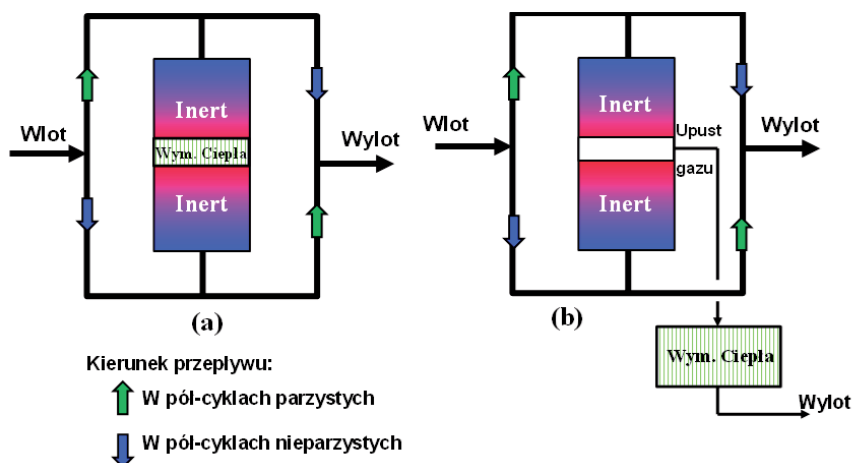
4. SPOSOBY ODBIORU CIEPŁA W REAKTORACH REWERSYJNYCH

Utylizacja ciepła w reaktorach rewersyjnych może być realizowana dwoma sposobami, pokazanymi na rys. 4. Są to:

- chłodzenie centralne (nazwane w [12]: *central cooling*), jeśli utylizacyjny wymiennik ciepła wbudowany jest bezpośrednio do środkowej części reaktora,
- upust gorącego gazu (wg [12]: *hot gas withdrawal*), jeśli ze środkowej części reaktora odbiera się część (zwykle nie więcej niż 20%) gorącego gazu do wymiennika utylizatora, w którym po głębokim schłodzeniu nie zawraca się gazu z powrotem do reaktora, tylko wypuszcza do atmosfery.

Oba systemy odbioru ciepła do utylizacji mogą być stosowane zarówno w CFRR jak i w TFRR. Pozornie utylizacja z chłodzeniem centralnym jest korzystniejsza ze względu na lepsze zintegrowanie aparatu odbioru ciepła z reaktorem. Układ taki posiada jednak istotne wady, które w aspekcie spalania VAM omówione zostały w pracach [13, 14]. Spalanie metanu w reaktorach rewersyjnych, zwłaszcza w TFRR powoduje, że można uzyskiwać spaliny o wysokich temperaturach, co pozwala utylizować ciepło do wysokoparametrowych nośników ciepła. Aparat utylizacyjny, nazwany na rys. 4 wymiennikiem ciepła, może być np. urządzeniem kotłowym, które produkować będzie wysokoprężną parę wodną. Wbudowywanie elementów kotłowych w reaktor może rodzić problemy konstrukcyjne i ruchowe. Ponadto kocioł taki w wariantcie z rys. 4 (a) po stronie spalin pracuje na bardzo dużych przepływach gorącego powietrza wentylacyjnego, przy stosunkowo małych mocach cieplnych, byłby więc kotłem energetycznym bardzo nietypowym. Ponadto, jak wykazano w pracach [13, 14] odbiór ciepła wprost z głównego strumienia gazu w reaktorze wprowadza w strefie wysokich temperatur gwałtowny spadek temperatury gazu, co skutkuje powstaniem

niekorzystnych asymetrii termicznych w odbiorze ciepła powodując dużą niestabilność temperatur, która w skrajnych przypadkach może doprowadzić do wygaszenia reaktora. W przypadku chłodzenia centralnego dobrą stabilność uzyskuje się dopiero przy wyższych stężeniach CH_4 (ok. 1 % obj.).



Rys. 4. Schematy dwóch metod odbioru ciepła do utylizacji z reaktorów TFRR

(a) Chłodzenie centralne; (b) Upust gorącego gazu

Fig. 4. Schemes of two methods of the heat recovery for utilization from the TFRR reactors

(a) Central cooling; (b) Hot gas withdrawal

Przy sposobie utylizacji z upustem gorącego gazu (rys. 4 (b)) ilość gorących spalin, dostarczanych do aparatu odbioru ciepła, stanowi mniej niż 20% przepływu zasilającego reaktor, co korzystnie wpływa na geometrię urządzenia odbierającego ciepło. Ponadto, taki niewielki upust znacznie mniej zakłóca reżim termiczny reaktora, zwłaszcza jego symetrię temperaturową. Ta metoda odbioru ciepła zapewnia znacznie lepszą stabilność procesu niż chłodzenie centralne, zwłaszcza w niskich stężeniach spalanego CH_4 .

5. MODELE I SYMULACJE MATEMATYCZNE REAKTORÓW REWERSYJNYCH

5.1. WPROWADZENIE W PROBLEMATYKĘ MODELI MATEMATYCZNYCH

Zarówno w badaniach, jak i w projektowaniu reaktorów rewersyjnych użyteczne są modele matematyczne, które pozwalają zarówno na łatwiejszą analizę inżynierii procesów zachodzących w instalacji badawczej, jak i łatwiejsze projektowanie instalacji

oraz procesu w większej skali, w tym także docelowych instalacji przemysłowych. Cechą charakterystyczną reaktorów rewersyjnych jest to, że cykliczne odwracanie kierunku przepływu powoduje, że praca reaktora przebiega w ciągłym stanie niestabilnym. Z tego względu by taki proces opisać matematycznie konieczne jest użycie opisu dynamicznego, tzn. takiego, który uwzględnia niestabilne zmiany parametrów w czasie symulacji. W latach 70-tych zaczęła się rozwijać w inżynierii chemicznej dziedzina symulacji matematycznych procesów niestabilnych w aparatach chemicznych. Jednym z pionierów tej dziedziny w Inżynierii Chemicznej był profesor Peter L. Silveston z University of Waterloo, w Ontario, Kanada. W jego dorobku znajdują się również prace zajmujące się podobnymi zjawiskami, nie tylko w reaktorach np. [15]. Problem dynamicznych modeli ukierunkowanych szczególnie na reaktory rewersyjne zawiera również dorobek Yurija Matrosa, w szczególności wymienimy wspomniane już monografie [9, 10]. Ponadto był on inicjatorem zainicjowanej w 1990 roku i trwającej ok. 15 lat serii Międzynarodowych Konferencji: *International Conference on Unsteady-State Processes in Catalysis* (akronim: *USPC*). Jako jedne z pierwszych krajowych prac związanych z dynamiczną symulacją procesów niestabilnych, (m.in. również związanych z reaktorami rewersyjnymi) możemy wymienić [16-19], które wykonywane były w latach 90-tych w Instytucie Chemii Nieorganicznej, dla procesów utleniania SO_2 w instalacjach do produkcji kwasu siarkowego.

Dla modeli dynamicznych, w których rzeczywisty stan ustalony nie jest osiągnięty, wprowadza się pojęcie tzw. Cyklicznego Stanu Ustalonego (ang. *Cyclic Steady State* z akronimem *CSS*). Pojęcie to wprowadzono po raz pierwszy w pracy [20] wykonanej w zespole prof. Eigenbergera z Uniwersytetu w Stuttgarcie. W pracy [20] definicja *CSS* najpierw podana została werbalnie: *From a practical point of view the state where the proces repeats itself after one cycle is of primary interest. This is called the cyclic steady state.* (tłum.: „Z praktycznego punktu widzenia stan, w którym proces powtarza się po poprzednim cyklu ma istotne znaczenia. Jest on nazywany cyklicznym stanem ustalonym”). Zaś w dalszej części autorzy analizują kilka sposobów uzyskiwania *CSS* w symulacjach zarówno reaktorów rewersyjnych, jak i w innych, pracujących cyklicznie procesach, takich jak np. adsorpcja. W pracy prof. Burghardta [21] zaproponowano warunek określający uzyskanie cyklicznego stanu ustalonego, który można nazwać definicją „termodynamiczną”. Korzystając z tego podejścia w pracach [22, 23] zaproponowano inną definicję *CSS*, którą w skrócie przedstawiono w dalszej części pracy.

Stan ustalony jakiegokolwiek procesu następuje wówczas, kiedy zanikają zmiany akumulacji masy i energii w tym procesie. *CSS* występuje w procesie niestacjonarnym, w którym tak rozumiany stan ustalony nie następuje nigdy. W przypadku procesów przebiegających w stałym, wymuszonym stanie niestabilnym spełnienie tej zasady sprowadzić można jednak do jej spełnienia dla wartości średnich w pewnych odcinkach czasu. Burghardt [21] wyprowadza formalnie, dla jednowymiarowego ciągłego modelu dwufazowego podobne kryterium, zarówno dla układu jedno- jak i wielo-reakcyjnego,

zakładając również wymianę ciepła z otoczeniem. Uzyskano kryterium autotermiczności, które po niewielkim przekształceniu zapisać można:

$$\Delta T_{ad} \times X_{average} = \left(\overbrace{\frac{1}{n \times \frac{\tau}{2}} \int_t^{t+n \times \frac{\tau}{2}} T_{outlet}(t) \times dt}^{T_{outlet}^{average}} \right) - T_{inlet} + \Delta T_s \quad (1)$$

gdzie adiabatyczny przyrost temperatury określa się:

$$\Delta T_{ad} = \frac{y_{CH_4}^{inlet} \times (-\Delta H_{CH_4})}{C_p} \quad (2)$$

Ważny wniosek, wynikający z warunku (1) wykazuje, że nie musi być on spełniony w każdym pół-cyklu rewersji (tzn. że wartość n może przyjmować wartości $n \geq 1$). Oznacza to, że powtarzalność nie musi następować w następujących po sobie cyklach, jak sugeruje przytoczona wyżej werbalna definicja zamieszczona w pracy [20], lecz również przebieg parametrów może się powtarzać co kilka kolejnych cykli, choć najczęściej, istotnie powtarzają się przebiegi w następujących po sobie pełnych cyklach rewersji.

Bilanse masy i energii należy w symulacjach porównywać tylko w stanach CSS, w których te bilanse są spełnione tylko dla stanu, w jakim nie zmienia się już ilość zakumulowanej masy, ale w przypadku reakcji egzotermicznych przede wszystkim energii. Rozruch reaktora powinien kończyć się osiągnięciem stanu CSS i wówczas średnie parametry procesu, czyli przejście do innego stanu CSS będą się zmieniać tylko wskutek zmiany parametrów wlotowych do reaktora (np. po każdorazowej zmianie stężenia spalanej substancji).

W wieloletnich pracach prowadzonych przez autorów i związanych z utylizacją VAM opracowane były 3 następujące grupy modeli matematycznych, ukierunkowane zarówno na katalityczne reaktory rewersyjne CFRR, jak i na podobne reaktory termiczne TFRR:

- I. Modele dynamiczne zapisane w postaci parabolicznych równań cząstkowych z uwzględnieniem różnych wariantów zjawisk uwzględnionych w zapisie równań modelu.
- II. Modele kinetyki reakcji z założeniem różnych wariantów uproszczonego mechanizmu reakcji.
- III. Modele aerodynamiki różnych wersji geometrii reaktora TFRR dla przyjętego quasi-ustalonego stanu pracy reaktora.

Wszystkie powyższe rodzaje modeli matematycznych podlegały weryfikacji (walidacji) przez porównanie wyników symulacji z wynikami pomiarów na rzeczywistym obiekcie. W przypadku modeli wymienionych w punktach I oraz III do weryfikacji modelu matematycznego stosowano wyniki eksperymentów opisanych w punkcie 6. Natomiast do walidacji badań kinetyki reakcji wykorzystywano wyniki badań na stanowiskach laboratoryjnych, cytowanych w punkcie 5.3.

5.2. MODELE DYNAMICZNE REAKTORÓW CFRR ORAZ TFRR

Modele dynamiczne reaktorów rewersyjnych zastosowane w omawianych badaniach rozwijane były od roku 1990. Opis pierwszego jeszcze dość uproszczonego modelu CFRR zawiera praca [16]. W roku 1994 w przeglądzie spotykanych wówczas w literaturze modeli dynamicznych [24], porównano zapisy równań opisujących pojedynczą półkę reaktora ze stałym katalizatorem (tzw. kontaktowego). Dyskutowano stosowane różne uproszczenia zapisu równań modelu opisującego dynamikę. Wybrany do dalszych prac model weryfikowano na podstawie porównania symulowanych dynamicznych stanów nieustalonych w czasie rozruchu dużej instalacji przemysłowej [17]. Na tej podstawie w pracy [18] opracowano model dla reaktora rewersyjnego, dla którego wyniki symulacji porównywano z wynikami pomiarów dokonywanych na przemysłowych CFRR, również publikowanych w literaturze (m.in. [10]). Te modele, wprowadzając dla innej reakcji utleniania, wykazały jednak, że można opracować model dynamiczny, dla stanów nieustalonych, który daje wiarygodne wyniki symulacji.

W drugiej połowie lat 90-tych, przy współpracy z Uniwersytetem w Bochum prowadzono prace związane z symulacjami konwersji metanu do gazu syntezowego [25-27]. Był to problem bardziej skomplikowany symulacyjnie, bowiem proces konwersji, nazywany również półspalaniem metanu, przebiega w układzie 4 jednoczesnych reakcji gazowych, uzupełniony dodatkowymi reakcjami generującymi osady węglowe na powierzchni ziaren katalizatora. Wyniki porównywane z danymi publikowanymi w zespole prof. Froment'a [28, 29] dały wiarygodne wyniki. Ze względu na to, że w latach 90-tych zaczęto coraz częściej stosować katalizatory na nośnikach strukturalnych [30, 31], najczęściej monolitach ceramicznych, posiadane modele zmodyfikowano, umożliwiając wykonywanie symulacji, zarówno CFRR, jak i TFRR stosujących takie wypełnienie.

5.2.1. RÓWNANIA OPISUJĄCE PRZEBIEG REAKCJI W WYPEŁNIONEJ CZĘŚCI REAKTORA

Dynamiczny model matematyczny reaktorów do utylizacji VAM, rozwijany przez szereg lat pozwolił na uzyskanie wielu wersji numerycznych dla CFRR. Nie będą one szczegółowo omawiane, zwłaszcza, że wersje dotyczące reaktorów katalitycznych, które wg analizy zawartej w pracy [32], a także w omówieniu podanym w punkcie 7 nie rokują szybkiego wdrożenia w instalacjach do spalania VAM. Z tego względu, poniżej skrótowo omówiony zostanie, wyłącznie model TFRR. Zawiera on nie tylko opis procesu termicznego zachodzącego w ceramicznym wypełnieniu reaktora, lecz pozwala uwzględnić akumulację ciepła w betonowej wymurówce ścian reaktora. Ze względu na dużą masę tej wymurówki ciepło akumulowane w niej może w niektórych przypadkach w dużym stopniu wpływać na wyniki symulacji. Procesy zachodzące w reaktorze opisuje poniższy zestaw parabolicznych równań różniczkowych bilansów molowych i cieplnych. Model w postaci równań cząstkowych został uzupełniony modelem o stałych skupionych, opisującym akumulację w ścianie reaktora, który dla wyróżnienia opisany będzie czcionką pogrubioną.

Bilans ciepła dla fazy gazowej:

$$\begin{aligned} \varepsilon \cdot \rho_g \cdot c_g \cdot \frac{\partial T_g}{\partial t} = & -n_g \cdot c_g \cdot \frac{\partial T_g}{\partial z} + \varepsilon \cdot \lambda_{eff} \cdot \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} + \\ & + \alpha \cdot a_v \cdot (T_s - T_g) + \varepsilon_{rad} \cdot \sigma \cdot a_v \cdot (T_s^4 - T_g^4) - \sum_{j=1}^{n_r} (\Delta H_j r_{hom,j}) \end{aligned} \quad (3)$$

$$\text{gdzie: } \lambda_{eff} = \frac{n_g \cdot c_g \cdot d_h}{Pe_g}; \quad Pe_g = \frac{u d_h}{D_{eff}} \quad (4)$$

Bilans ciepła dla fazy stałej (wypełnienie reaktora):

$$\begin{aligned} (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s \cdot c_s \cdot \frac{\partial T_s}{\partial t} = & (1 - \varepsilon) \cdot \lambda_s \cdot \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} - \alpha \cdot a_v \cdot (T_s - T_g) - \\ & \overbrace{\varepsilon_{rad} \cdot \sigma \cdot a_v \cdot (T_s^4 - T_g^4)}^{\text{odpływ ciepła przez ścianę}} - \frac{4 \times h_w}{D_r} \times (T_s - T_{out}) \end{aligned} \quad (5)$$

Wartość zmiennej T_{out} w równaniu **Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.**, w którym pojawia się człon “odpływ ciepła przez ścianę” zależy następująco od zastosowanej opcji modelu:

$T_{out} = T_w$ dla modelu z uwzględnieniem akumulacji w ścianie;

$T_{out} = T_{surr}$ dla modelu bez uwzględnienia akumulacji w ścianie.

Bilans ciepła dla ściany (używany tylko dla wersji z uwzględnieniem akumulacji ciepła w ścianie):

$$\begin{aligned} \rho_w \cdot c_w \cdot (D_r \cdot L_w + L_w^2) \cdot \frac{\partial T_w}{\partial t} = & \lambda_w \cdot (D_r \cdot L_w + L_w^2) \cdot \frac{\partial^2 T_w}{\partial z^2} + \\ & + D_r \cdot [h_w \cdot (T_s - T_w) - h_{surr} \cdot (T_w - T_{surr})] \end{aligned} \quad (5)$$

Bilans masy dla i -tego składnika:

$$\begin{aligned} \varepsilon \cdot \rho_g \cdot \frac{\partial y_i}{\partial t} = & \varepsilon \cdot \rho_g \cdot D_{eff} \cdot \frac{\partial^2 y_i}{\partial z^2} - n_g \cdot \frac{\partial y_i}{\partial z} + \\ & + \sum_{j=1}^{n_r} (r_{hom,j} \cdot \nu_{i,j}) \end{aligned} \quad (6)$$

Równanie (5) (pogrubioną czcionką) jest rozwiązywane tylko dla modelu uwzględniającego akumulację ciepła w ścianie.

Warunki brzegowe:

Dla $z = z_L$:

$$\varepsilon \cdot \lambda_{eff} \cdot \frac{\partial T_g}{\partial z} = n_g \cdot c_{p,g} \cdot [T_g(z_L, t) - T_{g,in}] \quad (7)$$

$$\left. \frac{\partial T_s}{\partial z} \right|_{z=z_L} = 0 ; \quad \left. \frac{\partial T_w}{\partial z} \right|_{z=z_L} = 0 \quad (8)$$

$$\varepsilon \cdot D_{eff} \cdot \frac{1}{u} \cdot \frac{\partial n_{g,i}}{\partial z} = n_{g,i}(z_L, t) - n_{g,i}^{inlet} \quad (9)$$

gdzie: $z_L = 0$ dla Sekcji I i $z_L = Z/2$ dla Sekcji II

Dla $z = z_R$:

$$\left. \frac{\partial T_s}{\partial z} \right|_{z=z_R} = 0 ; \quad \left. \frac{\partial T_g}{\partial z} \right|_{z=z_R} = 0 ; \quad \left. \frac{\partial T_w}{\partial z} \right|_{z=z_R} = 0 \quad \left. \frac{\partial n_{g,i}}{\partial z} \right|_{z=z_R} = 0 \quad (10)$$

gdzie: $z_R = Z/2$ dla Sekcji I i $z_R = Z$ dla Sekcji II

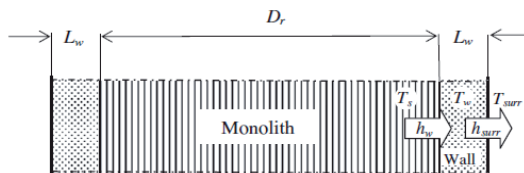
Warunki początkowe:

Dla pierwszego pół-cyklu (tzn. dla startu symulacji):

$$\begin{aligned} t = 0 \quad T_g(z, 0) &= T_s(z, 0) = f_1(z) \\ y_{g,i}(z, 0) &= f_2(z) \\ T_w(z, 0) &= T_{w,0}(z) = f_3(z) \end{aligned} \quad (11)$$

Gdzie: $f_1(z)$ i $f_2(z)$ są przyjmowane arbitralnie, jako profil początkowy.

W każdym następnym pół-cyklu, jako profile temperatur i stężeń przyjmuje się odwrócone po długości profile końcowe poprzedniego pół-cyklu.



Rys. 5. Szkic oznaczeń stosowanych dla odpływu ciepła z wypełnienia poprzez ścianę do otoczenia wg. [33]

Fig. 5. Sketch of symbols used for heat outflow from the filling through the wall to the surroundings acc. [33]

Sposób uwzględnienia akumulacji ciepła zastosowany w modelu, jako element o tzw. stałych skupionych stanowi istotne uproszczenie, które jednak pozwala przynajmniej

ilościowo uwzględnić akumulację ciepła w ścianie, z jednoczesnym uwzględnieniem bardziej realistycznej wielkości strumienia strat ciepła do otoczenia poprzez izolację ciepła. Dla zilustrowania oznaczeń promieniowego odpływu ciepła poprzez ścianę do otoczenia na rys. 5 zamieszczono prosty szkic tego odpływu z zaznaczonymi symbolami strumieni.

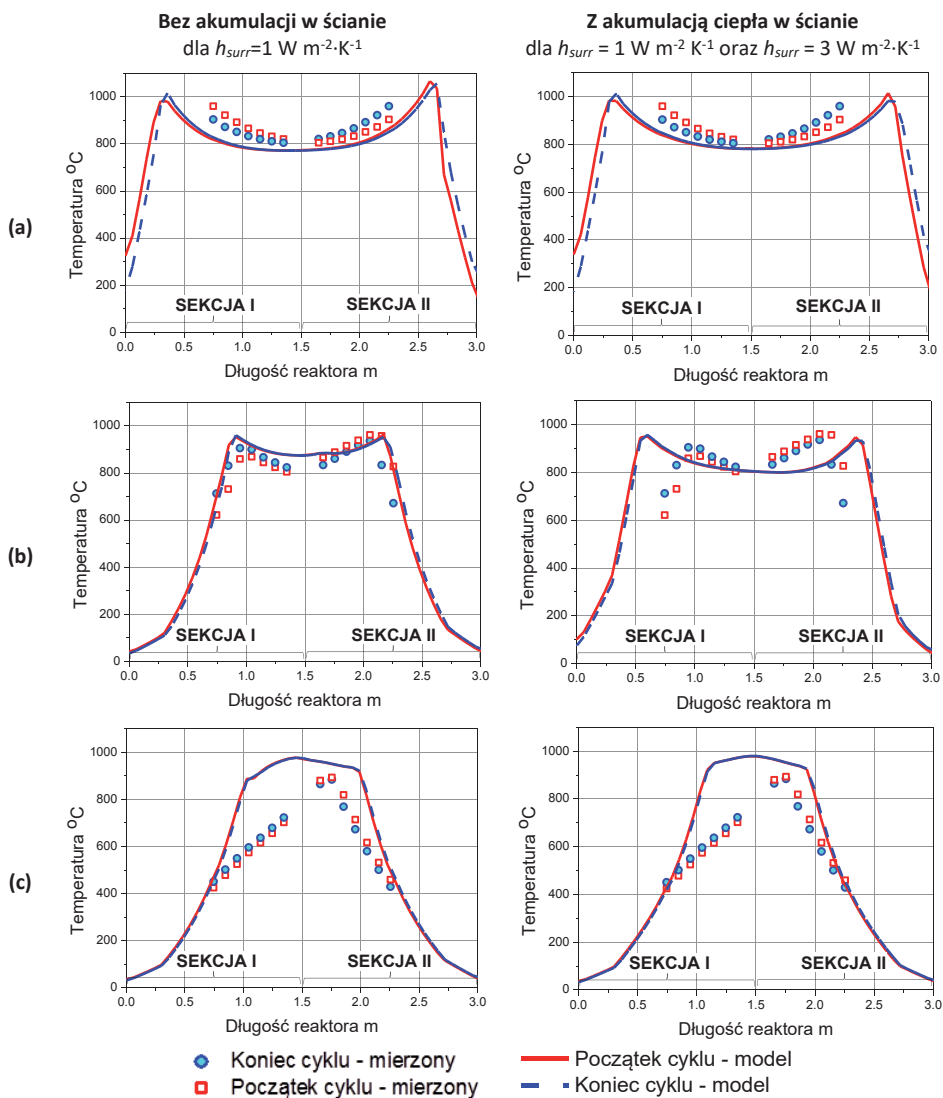
5.2.2. PROBLEMY NUMERYCZNE

Podczas symulacji reaktorów rewersyjnych stwierdzono, że cykliczna zmiana kierunku przepływu wprowadzając punkty nieciągłości do symulowanych parametrów modelu powoduje, że często proces obliczeń numerycznych podczas symulacji staje się niestabilny, co powoduje duże błędy w wynikach. Stosowanie standardowych metod numerycznych jak np. metody Eulera powodowało dużą niestabilność procesu numerycznego, wynikającą z dużych gradientów temperatur w przypadku utleniania CH_4 , które nie pojawiały się tak wyraźnie jak w przypadku utleniania SO_2 . Stabilność obliczeń poprawiało stosowanie bardziej złożonej metody Cranka-Nicolsona, ale nawet i wówczas proces numeryczny był słabo stabilny. Dopiero zastosowanie, rekomendowanego przez zespół prof. Eigebergera [12] z Uniwersytetu w Stuttgarcie pakietu z pełną adaptacją kroku numerycznego [34, 35], otrzymanego z berlińskiego Konrad-Zuse Zentrum für Informationstechnik, w dużym stopniu usunęło problemy ze stabilnością obliczeń. Ten pakiet numeryczny zaczęto stosować już w pracach dotyczących konwersji metanu do gazu syntezowego [25-27, 36] i konsekwentnie we wszystkich modelach dotyczących utylizacji VAM, które były rozwijane dla CFRR w ramach projektu KBN [13, 22, 23, 37-39] oraz europejskiego [40], a także dla TFRR w pracach [14, 33, 41-48].

5.2.3. WERYFIKACJA MODELU

Przeprowadzono walidację modelu matematycznego termicznego reaktora rewersyjnego, w oparciu o dane uzyskane z opisanego w punkcie 6 rzeczywistego obiektu doświadczalnego TFRR. Nie wszystkie parametry wprowadzane jako dane wejściowe dla wykonywanych symulacji można ściśle określić na podstawie teoretycznych informacji literaturowych. Identyfikacja parametrów trudnych do określenia *a priori* nastąpiła z wykorzystaniem wyników eksperymentów, prowadzonych na instalacji badawczo-demonstracyjnej. Do takich parametrów należał m.in. wybór jednego z wyznaczonych laboratoryjnie modeli kinetycznych (patrz punkt 5.3.3.) reakcji spalania metanu [42, 49-51], który najlepiej opisywał w modelu wyniki eksperymentalne uzyskiwane w rzeczywistym obiekcie. Identyfikacja pozwoliła także określić dla potrzeb modelu matematycznego zastępczy współczynnik wymiany ciepła z otoczeniem, który trudno było wyznaczyć w sposób bezpośredni, korzystając z dostępnych zależności literaturowych np. [7]. Walidację modelu wykonywano przez porównanie profili temperatur zmierzonych przesuwными termoparami wzdłuż wypełnienia monolitycznego z analogicznymi profilami wyliczonymi z modelu, dla różnych parametrów pracy instalacji. Przykład takich profili w CSS pokazano na rys. 6.

W wyższych stężeniach (rys. 6 (a)) zarówno symetria profili, jak i zgodność modelu z badanym obiektem są bardzo dobre.



Rys. 6. Profile temperatury wzdłuż złoża TFRR, dla 2 wersji modelu i 3 stężeń wlotowych CH_4 :
(a) 0,97 % obj.; (b) 0,45 % obj.; (c) 0,3 % obj.

Fig. 6. Temperature profiles along the TFRR bed length, for 2 model versions and 3 CH_4 inlet concentrations: (a) 0.97 vol.%; (b) 0.45 vol.%; (c) 0.3 vol.%

Obiekty autotermiczne, podobne do opisanych równaniami (3) do (11) mogą posiadać wielokrotne stany stacjonarne. Tym samym rozwiązania symetryczne nie są jedynymi z możliwych. W pracach [13, 48, 52] opisywano możliwość powstawania rozwiązań asymetrycznych w symulacjach FRR. Natomiast w [13, 48] stwierdzono, że w przypadku stosowania odbioru ciepła do jego utylizacji w systemie centralnego chłodzenia (*central cooling*), rys. 4(a), występuje dużo silniejsza tendencja do tworzenia się asymetrii profili temperatur w reaktorze, niż w przypadku odbioru w systemie z upustem gorącego gazu (*hot gas withdrawal*), patrz rys. 4 (b). Powstanie asymetrii temperatur może znacząco obniżać efektywność utylizacji ciepła. Praca [48] zawiera analizę różnych systemów sterowania pod kątem ich własności utrzymywania symetrii temperaturowej w reaktorze. Stwierdzono również, że tendencja do powstawania rzeczywiście pojawiających się asymetrycznych profili temperatur jest silniejsza przy niższych stężeniach CH_4 (rys. 6 (b) i (c)). Asymetria ta może pojawiać się w rzeczywistych przebiegach, mimo tego, że wyniki obliczeń dają rozkład temperatury ściśle symetryczny. Z tego względu zgodność profili uzyskiwanych w symulacjach dla niskich stężeń jest nieco gorsza niż dla stężeń zbliżonych do 1 %obj. CH_4 . Niemniej z praktycznego punktu widzenia jest to zgodność wystarczająca dla celów projektowych. Dla niskich stężeń pewne odchyłki profili symulowanych od rzeczywistych mogą być także powodowane nierównomiernym rozkładem temperatur w przekroju poprzecznym reaktora.

W przypadkach dochodzenia do stanu CSS, kiedy rzeczywiście zachodzi nieustalony proces przejściowy, podczas którego wymurówka dopiero się nagrzewa istnieją pewne różnice pomiędzy symulacją modelem nieuwzględniającym akumulacji ciepła w ścianach reaktora, a wynikami z modelu uwzględniającego tę akumulację. Natomiast po osiągnięciu stanu ustalonego CSS, kiedy ściany są już nagrzane wyniki symulowanych profili w kolumnie lewej bez uwzględnienia akumulacji w ścianie i w kolumnie prawej z uwzględnieniem akumulacji nie wykazują istotnych różnic (patrz rys. 6).

5.3. MODELE KINETYKI REAKCJI SPALANIA METANU

5.3.1. MODELE KINETYKI KATALITYCZNEGO UTLENIANIA METANU

Katalityczne utlenianie metanu było prowadzone w 2 projektach prowadzonych z udziałem IIC PAN: projekcie KBN [37] oraz projekcie europejskim [40]. Modele kinetyki reakcji, zarówno katalitycznej, bądź np. termicznej (patrz punkt 5.3.3) winny być ustalane na stanowisku laboratoryjnym. Próby uzyskiwania takiego opisu w badaniach całego reaktora, zwłaszcza w skali przemysłowej nie rokuje sukcesu.

Natomiast dla spalania CH_4 , w projekcie [40] badania kinetyki prowadzono dla katalizatorów manganowych 12% $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oraz palladowych 0,5% $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ w Instytucie Katalizy im. Boreskova w Nowosybirsku. Podczas eksperymentów w Nowosybirsku na dużej instalacji wielkolaboratoryjnej CFRR stwierdzono, że maksymalne temperatury występujące w reaktorze podczas spalania VAM są na tyle

wysokie, że równolegle ze spalaniem katalitycznym nad powierzchnią katalizatora pojawia się również spalanie termiczne. Należało je również uwzględnić w modelu matematycznym reaktora. Badania kinetyczne dla homogenicznego spalania CH_4 opracował wówczas prof. V.S. Babkin z Instytutu Kinytyki Chemicznej i Spalania, również w Nowosybirsku. Oba te instytuty należały do struktury badawczej Syberyjskiego Oddziału Sowieckiej Akademii Nauk. Jednocześnie w pracach projektu [40] uczestniczył prof. G. Groppi z zespołu prof. P. Forzattiego na Politechnice w Mediolanie, z którym konsultowano prowadzone badania kinetyczne. Dodatkowo w projekcie [40] wykonano analizę ekonomiczną, która wykazała, że czas zwrotu nakładów inwestycyjnych przy spalaniu VAM na katalizatorze Pd wynosiłby około 7 lat, a więc dłużej niż czas przewidywanej eksploatacji takiego katalizatora. Natomiast w badaniach eksperymentalnych prowadzonych na dużej instalacji wielkolaboratoryjnej w Nowosybirsku stwierdzono, że katalizator manganowy w temperaturach, które mogą się pojawić podczas rewersyjnego spalania VAM może ulec zniszczeniu. Aby nie rezygnować z opcji CFRR, równolegle, w ramach projektu KBN [37] podjęto, wspólnie z Instytutem Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN i firmy Katalizator z Krakowa, próbę opracowania taniego katalizatora tlenkowego, który byłby odporny na mogące pojawiać się w CFRR wysokie temperatury. Wyniki przeprowadzonych prób znaleźć można w publikacji [53]. Najbardziej odporny na wysokie temperatury badany katalizator tlenkowy $5\%\text{Cu-Cr-O}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, jak wykazała ekspertyza odporności termicznej, też nie spełniłby pożądaných wymagań.

5.3.2 MODELE KINETYKI TERMICZNEGO UTLENIANIA METANU

Znajomość mechanizmu jak i kinetyki reakcji spalania metanu w TFRR ma fundamentalne znaczenie dla symulacji matematycznych i projektowania takich reaktorów. W przypadku tychże reaktorów całkowita konwersja i inne parametry są silnie zależne od kinetycznych parametrów spalania homogenicznego (termicznego). Warto tutaj wspomnieć, iż taki rodzaj spalania, jak wykazały badania [39, 41], występuje również w reaktorach CFRR przy jednoczesnym utlenianiu katalitycznym, które ma dominujący udział w końcowej konwersji metanu. Literatura zawiera bardzo wiele opisów kinetyki spalania metanu przyjmujących różny poziom szczegółowości. Przeprowadzono obszerne badania literaturowe dotyczące opisu kinetyki niekatalitycznego spalania metanu [51]. Zazwyczaj wyróżnia się dwie odrębne grupy mechanizmów:

- rodnikowe – zawierające nawet do kilkuset skomplikowanych reakcji wolnorodnikowych np. [54-63],
- uproszczone – składające się z kilku reakcji zawierających tylko główne substraty i produkty z pominięciem reakcji rodnikowych np. [40, 51, 64-72].

Z praktycznego punktu widzenia opis kinetyki wykorzystywany w modelu matematycznym reaktora rewersyjnego, powinien być prosty, aby uniknąć np. kumulacji błędów numerycznych w przypadku rozwiązywania kilkuset silnie nieliniowych równań różniczkowych. Ponadto wg [73] przydatność dostępnych

mechanizmów szczegółowych musi być weryfikowana w oparciu o badania eksperymentalne. Dodatkowo w literaturze często brakuje wytycznych, który z tych wielu publikowanych, bardzo złożonych modeli powinien być stosowany w konkretnym przypadku praktycznym. W większości przypadków autorzy nie podają zakresu stosowalności proponowanego modelu. Z tego też względu poszukiwano taki opis kinetyki spalania dla niskich węglowodorów, który byłby pośrednim pomiędzy prostym jednostopniowym modelem, a wielostopniowym z ogromną ilością reakcji. Model taki powinien umożliwiać wiarygodne określenie takich wielkości jak np. temperatury spalania, czy zmiany koncentracji głównych składników, powstawanie i rodzaj wytwarzanych produktów końcowych, a także pozwalać na przewidywanie warunków zapłonu lub wygasania reakcji, zawierając małą i łatwą do doświadczalnego zweryfikowania liczbę reakcji. Stosunkowo niewiele prac zajmuje się uproszczonymi, użytecznymi w praktyce, modelami spalania niekatalitycznego (termicznego). W dodatku parametry kinetyczne znalezionych uproszczonych mechanizmów znacznie różnią się między sobą. Wykonane w [74] symulacje matematyczne TFRR z zastosowaniem uproszczonych kinetyk zaczerpniętych z różnych źródeł [40, 41, 65, 75], wykazały znaczne różnice dot. przede wszystkim temperatury inicjacji reakcji (różnice dochodzące do 290°C) oraz maksymalnej temperatury w reaktorze (różnice dochodzące do 360°C). Ponadto modele zastosowane w symulacjach nie uwzględniały tworzenia się CO a jak pokazały wyniki badań spalania metanu [51], pojawianie się CO w trwałych produktach reakcji uzależnione jest od temperatury i środowiska, w którym to spalanie zachodzi. Stąd też na podstawie własnych badań podjęto próbę uzyskania prostego modelu opisującego wprost globalną kinetykę termicznego spalania mieszaniny metan powietrze. Ponieważ w badaniach na instalacji badawczo-demonstracyjnej TFRR nie stwierdzono obecności NO_x, w pracy nie próbowano stworzyć modelu powstawania NO_x.

5.3.3. BADANIA KINETYKI REAKCJI TERMICZNEGO UTLENIANIA METANU

Badania kinetyki prowadzono wolnej przestrzeni oraz na różnych złożach inertnych poczynając od złóż ziarnistych do monolitycznych o różnych rozmiarach kanałów a tym samym o różnej powierzchni właściwej pozostającej w kontakcie z fazą gazową w strefie reakcji. Ze względu na to, iż symulacje modelem reaktora TFRR prowadzono dla wybranych złóż monolitycznych, stąd też poniższy opis ogranicza się do badań kinetycznych na monolitach o kanałach 3x3 mm (oznaczone jako MB) oraz 5x5 mm (oznaczone jako MC). Szczegółowe opisy pozostałych badań zawierają prace [41, 51, 74]. Badania termicznego spalania mieszaniny metan-powietrze przeprowadzono dla stężeń metanu odpowiadających jego zawartości w górnicznych gazach wentylacyjnych kopalń węgla kamiennego. Doświadczenia wykonywano w reaktorze rurowym, symetrycznie umieszczonym w piecu, z programowalnym oddzielnym trójstrefowym systemem grzewczym. Podstawowe parametry procesu i reaktorów doświadczalnych podstawia tabela 1. Wypełnienie reaktora w oddzielnych eksperymentach MB i MC

stanowiły wycięte z przemysłowych kordierytowych bloków monolitu walce. Parametry tego wypełnienia, z kanałami o kwadratowym przekroju, zawiera tabela 2.

Tabela 1. Parametry procesu i wymiary reaktorów doświadczalnych

Table 1. Process parameters and size of experimental reactors

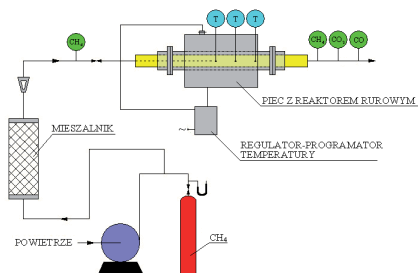
Wypełnienie		Monolit B		Monolit C	
Przyjęte oznaczenie		MB65/LT	MB65/HT	MC65/LT	MC65/HT
Średnia temperatura w strefie spalania	°C	682-740	722-750	713-734	711-750
Długość strefy spalania	cm	17,5-42	16,5-19,2	17,5-42,5	2,7-22,4
Zakres stężeń	%obj.	0,38-1,2	0,44-0,97	0,52-0,99	0,52-1,63
Natężenie przepływu	dm ³ h ⁻¹	800	800	800	800
Średnica reaktora	mm	65	65	65	65

Tabela 2. Parametry wypełnienia monolitycznego

Table 2. Monolithic packing parameters

Parametr	Jednostka	Monolit B	Monolit C
Szerokość kanału	mm	3	5
Grubość ścianki	mm	0,7	1
OFA (Open Frontal Area)	%	66	68
GSA (Geometric Surfach Area)	m ² m ⁻³	870	580
CPSI (Channels per square inch)	inch ⁻²	~50	~25

Stanowisko badawcze i sposób umieszczenia wycinków monolitów w reaktorze pokazano na rys. 7. Prowadzono dwie grupy eksperymentów: przy długich i krótkich czasach przebywania reagentów w strefie spalania. Za strefę spalania przyjęto tę część wypełnienia, w której rejestrowane temperatury były wyższe od temperatury inicjacji reakcji. W trakcie eksperymentów mierzono: stężenia gazów na wlocie do instalacji (metanu) i na wylocie z reaktora (metanu, dwutlenku węgla oraz tlenu węgla) oraz temperaturę wzdłuż reaktora.



Rys. 7. Schemat instalacji badawczej do badań kinetyki spalania metanu w bloku monolitycznym i sposób umieszczenia monolitów w reaktorze

Fig. 7. Diagram of a research installation for kinetics studies of methane combustion in a monolithic block and the method of placing monoliths in the reactor

W oparciu o opracowaną metodę wyznaczania rzeczywistej objętości strefy spalania w wypełnieniu strukturalnym oraz średnią temperaturę w tej strefie [51], wyznaczono parametry kinetyczne dla poszczególnych układów reakcyjnych. Ze względu na duży nadmiar tlenu i pomijalnie małą zmianę stężenia tego substratu, do obliczeń przyjęto następującą postać równania kinetycznego:

$$r_{\text{hom},j} = -\varepsilon \frac{dC_i}{dt} = k_{0,j} \exp\left(\frac{-E_j}{RT}\right) \cdot (C_i^{\text{av}})^{a_j} \quad (12)$$

gdzie: $i = C_{\text{CH}_4}$ dla reakcji $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}$ lub $i = C_{\text{CO}}$ dla reakcji $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$.

Wyliczana wartość szybkości reakcji (12) określona była w odniesieniu do objętości monolitu. Do obliczania parametrów kinetycznych reakcji niekatalitycznego spalania metanu, przyjęto założenie izotermiczności w strefie spalania.

Tabela 3. Zestawienie wyznaczonych parametrów kinetycznych dla mechanizmów następujących
Table 3. Set of kinetic parameters determined for consecutive mechanisms

Wariant	Reakcja	Eksperyment	E_j	$k_{0,j}$	a_j	Δr	ΔC
			J mol ⁻¹	mol ^(1-a) m ^{-3(1-a)} s ⁻¹	-	%	%
Monolit C (5x5 mm)	CH ₄ → CO	MC65/LT	198 628	1,88*10 ⁹	0,9	4,24	0,67
		MC65/HT	187 408	6,89*10 ⁸	0,8	5,65	1,23
Monolit B (3x3 mm)		MB65/LT	120 441	1,98*10 ⁵	0,9	20,76	2,34
		MB65/HT	222 551	7,21*10 ¹⁰	0,8	3,64	1,02
Monolit C (5x5 mm)	CO → CO ₂	MC65/HT	249 775	6,25*10 ¹¹	0,3	2,88	10,08
Monolit B (3x3 mm)		MB65/LT	146 356	3,61*10 ⁷	1,1	13,77	7,49
		MB65/HT	293 880	5,81*10 ¹³	0,3	16,60	8,77

Mierzone profile temperatur wzdłuż reaktora dla wszystkich stężeń metanu i zadanej temperatury, stosowano do wyznaczenia tzw. objętości i długości strefy spalania oraz średniej temperatury spalania w tej strefie. Temperatura ta w dalszej kolejności posłużyła do wyznaczania kolejnych punktów na wykresach Arrheniusa. Parametry kinetyczne równania (12) zawiera tabela 3.

5.3.4. WYNIKI BADAŃ

Badania termicznej utylizacji metanu, na instalacji badawczo-demonstracyjnej termicznego reaktora rewersyjnego (punkt 6), wykazały, że w takim obiekcie

temperatury w strefie reakcji sięgają nawet 1200°C. Całkowitą konwersję metanu w monolicie B, bez zawartości CO w spalinach obserwuje się już w temperaturze powyżej 800°C, występującej na odpowiednio długim odcinku wypełnienia. Opracowanie opisu kinetyki spalania za pomocą uproszczonego mechanizmu tak, aby uzyskiwać wiarygodne konwersje metanu do poszczególnych produktów w zależności od temperatury w środowisku reakcji i co więcej w szerokim jej zakresie, stanowiło istotny problem. Pierwszy etap weryfikacji parametrów (uzyskanych z pomiarów przy trójstrefowym wariacie grzania reaktora – MB65/LT) dla przyjętego równania kinetycznego (12) za pomocą narzędzia, jakim jest model matematyczny reaktora rewersyjnego (patrz punkt 5.2 i lit. [33]), nie dawał zadowalających wyników zarówno, jeśli stosowano alternatywnie: albo model uzyskany w eksperymentach MB65/LT, albo w eksperymentach MB65/HT. Wyliczane szybkości reakcji jak i konwersje w wysokich temperaturach dla kinetyki MB65/LT były znacznie niższe od wartości rzeczywistych. W celu wyznaczenia bardziej wiarygodnych parametrów dla zakresu wyższych temperatur, opracowano nową metodykę badań polegającą przede wszystkim na skróceniu czasu przebywania substratów w strefie spalania. Szybkość reakcji wyliczana z równania (12) przy użyciu nowych parametrów, w wyższych temperaturach uległa znacznej poprawie. Jednakże próba zastosowania w modelu tylko i wyłącznie parametrów wyznaczonych w wysokich temperaturach przy grzaniu jednostrefowym (MB65/HT) powodowała, że reakcja „nie startowała” przy temperaturach, przy których w rzeczywistości następował już jej wyraźny zapłon. Spowodowane to było zbyt niską wyliczaną szybkością reakcji w temperaturach zbliżonych do temperatury zapłonu. Dobrą zgodność w symulacjach inicjacji reakcji dawały natomiast parametry wyznaczone w badaniach MB65/LT.

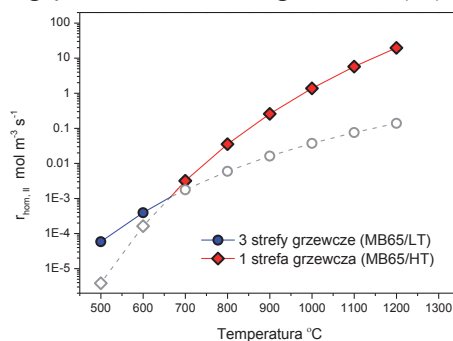
Do wyliczania szybkości reakcji w szerokim zakresie temperatur w modelu matematycznym TFRR, wykorzystano mechanizm reakcji następnych, zarówno dla wyników z grzania jednostrefowego (MB65/HT) jak i trójstrefowego (MB65/LT). Zastosowanie kinetyki będącej złożeniem równań kinetycznych wyznaczonych w reaktorze z grzaniem trój- i jednostrefowym wymagało podziału całkowitego obszaru temperatur występujących w reaktorze od momentu uruchomienia do uzyskania CSS na strefy: niskich (LT) i wysokich (HT) temperatur. Opracowano algorytm dokonujący przełączenia tych stref (tzw. „switch point”) zmieniając parametry kinetyczne MB65/LT i MB65/HT w zależności od aktualnego porównania szybkości reakcji (II). Jest to dokonywane w temperaturze, w której wykresy zależności szybkości reakcji spalania CH₄ do CO ($r_{\text{hom,II}}$) (rys. 8) od temperatury przecinają się. Przełączenie modelu kinetyki następuje, gdy spełniony zostaje warunek:

$$r_{\text{hom,II}}^{\text{HT}} \geq r_{\text{hom,II}}^{\text{LT}}$$

$$\text{gdzie: } r_{\text{hom,II}}^{\text{HT}} - \text{wyznaczane przy 1 strefie grzewczej (MB65/HT)} \quad (13)$$

$$r_{\text{hom,II}}^{\text{LT}} - \text{wyznaczane przy 3 strefach grzewczych (MB65/LT)}$$

W modelu jednocześnie obliczane są dwie szybkości reakcji $r_{hom,II}$ oraz $r_{hom,III}$ (szybkość reakcji spalania CO do CO₂) dla mechanizmu następczego z uwzględnieniem parametrów kinetycznych wyznaczonych w eksperymentach MB65/LT i MB65/HT. Zgodnie z warunkiem (13), przełączenie kontrolowane jest tylko przez wartość szybkości reakcji utleniania CH₄ do CO ($r_{hom,II}$). Oznacza to, że do symulacji w równaniu (12) brane są te parametry kinetyczne, dla których wartość szybkości $r_{hom,II}$ w danej temperaturze jest większa. Zazwyczaj przełączenie to następuje w temperaturze około 700°C. Algorytm przełączenia modelu kinetyki pokazano na rys. 8. Kolorem oznaczono szybkości uwzględniane w modelu wg warunku (13).



Rys. 8. Ilustracja stosowania algorytmu przełączania parametrów kinetycznych wyznaczonych w eksperymentach MB65/LT i MB65/HT

Fig. 8. Illustration of the application of the algorithm for switching kinetic parameters determined in experiments MB65/LT and MB65/HT

Identyfikacja modelu TFRR wykazała, że wyniki symulacji matematycznych reaktora z zastosowaniem zależności kinetycznych wybieranych wg takiego algorytmu dość dobrze odzwierciedlają wyniki uzyskane z eksperymentów spalania na instalacji badawczo-demonstracyjnej w reaktorze badawczym.

Badania kinetyki reakcji spalania na wypełnieniu monolitycznym C o szerszych kanałach (5x5 mm) w porównaniu do badań na monolicie B (kanały 3x3 mm) ujawniły, że reakcja spalania w monolicie o mniejszej powierzchni właściwej, w pewnych zakresach temperatur przebiega w znacznym stopniu do tlenku węgla. Zaobserwowano, że inicjacja reakcji następuje łagodnie, a w miarę podnoszenia temperatury w strefie spalania konwersja do CO znacząco rośnie, podczas gdy konwersja do CO₂ jest niewielka. Znaczące ilości CO₂ pojawiały się dopiero w wyższych temperaturach. Przy konwersjach całkowitych metanu powyżej 47% obserwowano nagle skoki temperatury w strefie reakcji, co skutkowało całkowitym utlenieniem metanu do CO₂. Wyznaczona eksperymentalnie temperatura zapłonu w przypadku monolitu o kanałach 5x5 mm wyniosła 695°C i była wyższa o 20°C od wartości dla monolitu o kanałach 3x3 mm, co jest zgodnie z wnioskami przedstawionymi w [51], odnoszącymi się do wpływu wielkości i rodzaju wypełnienia na stopień aktywacji wolnych rodników w strefie spalania. W trakcie badań napotkano na

trudności w wyznaczaniu parametrów kinetycznych dla reakcji utleniania CO do CO₂. Główną przyczyną były zbyt niskie rejestrowane stężenia CO₂ w takich zakresach temperatur, które pozwalały na badania reakcji spalania metanu pod kątem kinetyki. Wyliczane konwersje dla reakcji CO do CO₂ przy zadawanych stężeniach metanu poniżej 1 %obj. obarczone były stosunkowo dużym błędem. Skutkowało to tym, że dla tej samej wartości średniej temperatury w strefie spalania uzyskiwano zupełnie rozbieżne wartości konwersji. Jednakże z uwagi na pojawianie się w spalinach tlenku węgla koniecznym było uwzględnienie tego składnika w opisie mechanizmu reakcji. Badania opisane w pracy [51] wykazały, że mechanizm reakcji następczych pozwala dość dobrze opisać kinetykę spalania niskostężonych mieszanin metan-powietrze, gdy w pewnych zakresach temperatur w produktach pojawia się CO. Na potrzeby badań kinetycznych reakcji następczej, koniecznym było przeprowadzenie pomiarów przy stężeniach metanu powyżej 1 %obj. lecz przy niższych temperaturach. Uważa się, że problemy, o których jest mowa powyżej wynikają ze stosowania monolitu o wiele mniejszej, niż w przypadku monolitu B, powierzchni właściwej (o około 290 m²·m⁻³). Przeprowadzone badania potwierdzają hipotezę o podziale procesu niekatalitycznego spalania na heterogeniczne (na powierzchni wypełnienia) w temperaturach bliskich inicjacji reakcji oraz homogeniczne w fazie gazowej w wysokich temperaturach. Zmniejszenie powierzchni kontaktu z reagentami w strefie spalania oraz zwiększenie objętości fazy gazowej w poszczególnych kanałach monolitu powoduje, że reakcje przebiegające w wolnej przestrzeni zaczynają mieć większe znaczenie w procesie spalania niskostężonych mieszanin niż te na powierzchni. Podobnie jak w przypadku monolitu B do obliczeń przyjęto tą samą postać równania kinetycznego (12). Również opis kinetyki reakcji dla szerokiego zakresu temperatur wymagał zastosowania algorytmu bazującego na przełączaniu parametrów kinetycznych wyznaczonych dla zakresów niskich i wysokich temperatur. Warunek przełączenia podaje zależność (13).

Podsumowując: do modelu dynamicznego reaktora TFRR (punkt 5.2) dla obu wariantów wypełnienia (patrz tabela 2) do opisu kinetyki reakcji utleniania niskostężonych mieszanin metan-powietrze zastosowano model reakcji następczych. Parametry kinetyczne dla przyjętego równania kinetycznego (13) podaje tabela 3.

5.4 MODELE AERODYNAMIKI REAKTORA TFRR

Prezentowane w punkcie 6 badania na instalacji rewersyjnego spalania niskostężonych mieszanin metan powietrze [43], w większości eksperymentów, były prowadzone dla przepływów ok. 379 Nm³·h⁻¹.

Odpowiadało to pozornej szybkości przepływu przez monolityczne wypełnienie reaktora 0,57 Nm³·s⁻¹. Ze względu na to, że w warunkach normalnej pracy urządzenia opory hydrauliczne całej instalacji nie przekraczały 2750 Pa (ok. 280 mm H₂O), a także biorąc pod uwagę dobre stopnie konwersji CH₄ uzyskiwane w badaniach, intuicyjnie przypuszczano, że możliwa będzie intensyfikacja instalacji przez zastosowanie zwiększonej prędkości przepływu przez reaktor. Zdecydowano przeprowadzenie badań

przy prędkościach o ok. 50% większych niż zastosowane w projekcie, [43] czyli do ok. $0,85 \text{ Nm} \cdot \text{s}^{-1}$. Badania te wymagały wymiany wentylatora a uzyskane wyniki zawarto w pracy [76]. Przeprowadzone próby wykazały, że możliwe jest zintensyfikowanie procesu utylizacji niskostężonych mieszanin metan-powietrze w instalacji o co najmniej 35% na podobnym poziomie konwersji metanu. Stwierdzono ponadto, że zwiększanie tej wartości powoduje wzrost zużycia energii na przetłaczanie mieszanki gazowej przez reaktor. Uznano, że do dalszych prac celowym byłoby przeanalizowanie opcji wypełnienia reaktora blokami monolitycznymi o szerszych kanałach (czyli o rozmiarach $5 \times 5 \text{ mm}$ w miejsce zastosowanych dotychczasowych eksperymentach [43] kanałów $3 \times 3 \text{ mm}$), co zmniejszyłoby koszt wentylatora i zapotrzebowania energii. Uznano, że dalsze prace związane z oporami i aerodynamiką przepływu należy wstępnie przeprowadzić na modelu CFD.

Celem pracy omawianej dalej w niniejszym punkcie było opracowanie aerodynamicznego modelu reaktora, znajdującej się w IIC PAN instalacji demonstracyjno-badawczej, wraz z weryfikacją przydatności takiego modelu do optymalizacji oporów przepływu podobnej instalacji w większej skali rozmiarów i natężeń przepływu, a tym samym do minimalizacji kosztów energii zużywanej na przetłaczanie gazów przez taki reaktor. Do weryfikacji wyników symulacji aerodynamicznej wykorzystano bogaty materiał doświadczalny, zarówno z projektu [43] jak i z eksperymentów prowadzonych przy zwiększonych natężeniach przepływu [76], o których wspomniano wyżej.

5.4.1. METODA SYMULACJI AERODYNAMIKI TFRR DLA ZAŁOŻONEGO STANU QUASI-USTALONEGO

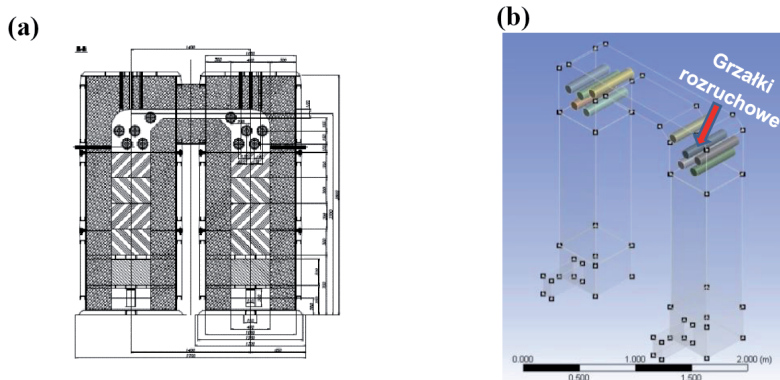
Dla uproszczenia symulacji procesów aerodynamicznych przyjęto oryginalną metodę, zakładającą że TFRR pracuje nie w CSS, lecz w stabilnym stanie ustalonym, w którym miejscowe temperatury wzdłuż drogi przepływu są dla danych warunków pracy stałe i wynikają tylko z obliczonego dynamicznym modelem wg pracy [33] średniego ustalonego profilu temperatury w czasie pół-cyklu. Tym samym, są funkcją jedynie miejsca wzdłuż drogi przepływu przez reaktor. Założono również, że skład gazu jest stały wzdłuż drogi przepływu i może być przyjęty, jako średnia wartość składu wzdłuż drogi przepływu. Stan taki nazywany będzie dalej *stanem quasi-ustalonym*. Przyjęcie takich założeń pozwoliło uniknąć kłopotliwego i wymagającego długiego czasu obliczeń, rozwiązywania modelu dynamicznego TFRR przez program CFD. Arbitralnie wymuszony profil temperatury, uzyskany w odrębnych symulacjach dynamicznych [33], aproksymowano funkcją wielomianową, a następnie wprowadzano do modelu CFD za pomocą funkcji użytkownika (*User Defined Function - UDF*). Pozwalało to w tym modelu uniknąć rozwiązywania równań trójwymiarowego modelu dynamicznych równań cząstkowych. Ze względu na to, że jak wykazano w [33] zgodność symulowanych profili temperatur z mierzonymi uzyskuje się przy niskim współczynniku wymiany ciepła z otoczeniem, a wpływ akumulacji ciepła w ścianie na profile temperatury wzdłuż drogi przepływu jest niewielki, dla symulacji CFD przyjęto,

że ściana reaktora ma temperaturę równą temperaturze wewnątrz reaktora, pomijając tym samym oddawanie ciepła do otoczenia.

5.4.2. GEOMETRIA REAKTORÓW TFRR

Badania prowadzono dla dwóch różnych skali TFRR, badawczego i przemysłowego. Jedną z nich używano do walidacji parametrów modelu aerodynamiki była odwzorowaniem reaktora badawczego TFRR, na którym prowadzono prace eksperymentalne [43], opisane dalej w punkcie 6. Natomiast druga, przemysłowo – badawcza, dla przepływu $35\,000\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$, zwana dalej przemysłowym TFRR, zaprojektowana została w dwóch wersjach różniących się geometrią kopuły reaktora. Dane dotyczące zaprojektowanego przemysłowego TFRR oraz jego symulacji zawiera publikacja [77]. W niniejszym opracowaniu, w punkcie 5.4.3, przedstawiono jedynie wybrane wyniki symulacji.

Geometria kanału przepływu gazów przez badawczy TFRR pokazana została na Rys. 9 (a) jako kopia rysunku technicznego, natomiast na rys. 9 (b) jako zrzut ekranu z programu Ansys Fluent z pokazaniem lokalizacji grzałek rozruchowych umieszczonych ponad wypełnieniem Sekcji I i Sekcji II badawczego reaktora TFRR. Reaktor doświadczalny w tych badaniach służył głównie do weryfikacji parametrów modelu aerodynamicznego CFD, skoro podobny model miał być zastosowany do symulacji w prognozie parametrów przemysłowego reaktora, który był w fazie projektu technicznego, ale w rzeczywistości, jeszcze nie istniał.



Rys. 9. Geometria kanału przepływu gazu w badawczym TFRR:
(a) Rysunek techniczny; (b) Geometria w programie CFD Fluent

Fig. 9. Geometry of the gas flow channel in the research TFRR:
(a) Technical drawing; (b) Geometry in CFD Fluent

Weryfikację modelu CFD dokonywano przez porównanie symulowanego i mierzzonego (punkt 6) spadku ciśnienia na wypełnieniu w jednej z Sekcji reaktora TFRR.

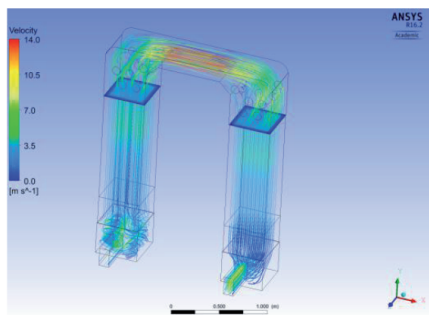
5.4.3. SYMULACJE AERODYNAMIKI REAKTORA BADAWCZEGO I PRZEMYSŁOWEGO

Dla geometrii reaktora badawczego pokazanej na rys. 9 uzyskano szereg wyników, które pozwoliły dobrać, zarówno typ modelu aerodynamiki i jego parametry tak, aby uzyskać satysfakcjonującą weryfikację modelu, który miał służyć później do prognoz dla modelu w większej skali wymiarów, przy zastosowaniu podobnego wypełnienia złoża. Szczegóły zastosowanego modelu CFD, oraz skrót uzyskanych wyników zawiera publikacja [77]. W niniejszym punkcie zaprezentowano jedynie przestrzenny obraz rozkładu strug gazu w reaktorze doświadczalnym i w jednej z dwu opcji geometrii pilotowego reaktora przemysłowego, przy podobnych prędkościach przepływu w kanałach ceramicznego, monolitycznego wypełnienia w TFRR ok. $0,57 \text{ Nm} \cdot \text{s}^{-1}$. Natomiast tabela 4 ilustruje symulowane spadki ciśnienia w przemysłowym reaktorze pilotowym, dla wybranych 2 stężeń CH_4 na wlocie reaktora, oraz maksymalnych dopuszczalnych upustów gorącego gazu do aparatu utylizacji ciepła.

Tabela 4. Spadki ciśnienia (wyniki symulacji CFD przemysłowego pilotowego TFRR)
Table 4. Pressure drops (CFD simulation results of the industrial pilot TFRR)

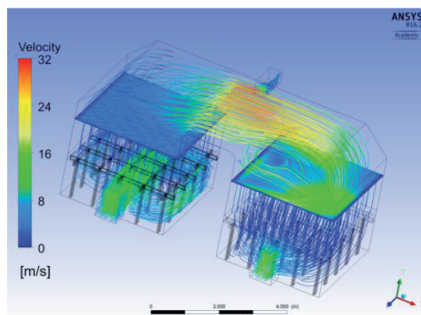
	Wlotowe stężenie CH_4	Upust gorącego gazu	Spadek ciśnienia na reaktorze
	% obj.	%	Pa
Monolit 3x3 mm	0,55	0	6112
		13	3259
	0,7	0	5854
		18	3419
Monolit 5x5 mm	0,55	0	3474
		13	1805
	0,7	0	3383
		18	1961

Z wyników symulacji CFD, które zawiera Tabela 4 wynika, że zastosowanie bloków monolitycznych o kanałach 5x5 mm znacząco obniża opory przepływu zwłaszcza, że symulacje wykonane modelem dynamicznym (punkt 5.2) wykazały, że konwersja spalania, przy szerszych kanałach, nie ulega pogorszeniu.



Rys. 10. Linie prędkości strumienia gazu w reaktorze doświadczalnym pokazanym na Rys. 12 i Rys. 13

Fig. 10. Gas stream velocity lines in the experimental reactor shown in Fig. 12 and Fig. 13



Rys. 11. Linie prędkości strumienia gazu w projektowanym dla KWK „Brzeszcze” przemysłowym reaktorze pilotowym (przepustowość $35\,000\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$)

Fig. 11. Gas stream velocity lines in the industrial pilot reactor designed for coal mine “Brzeszcze” (capacity of $35,000\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$)

Załączone ilustracje pokazują rozkład prędkości strug gazu, zarówno w reaktorze doświadczalnym (rys. 10), jak i projektowanym, przemysłowym (rys. 11). Ilustracje obrazują pół-cykl z kierunkiem przepływu z lewa na prawo. Nad wypełnieniem obu sekcji, dla lepszej ilustracji dodano mapy prędkości na wylocie Sekcji I i wlocie Sekcji II. O ile w małym reaktorze doświadczalnym rozkład prędkości przepływu jest w obu sekcjach jednorodny, o tyle w znacznie większym reaktorze przemysłowym jednorodność strugi w Sekcji wylotowej (Sekcja II) wykazała wyraźną niejednorodność, która musiałaby zostać poprawiona.

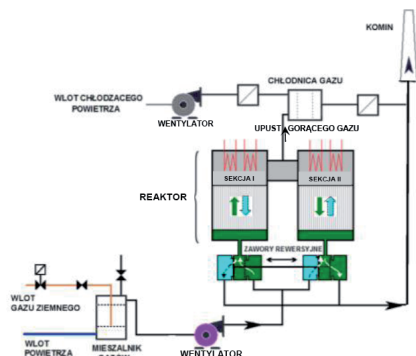
6. BADANIA UTYLIZACJI METANU Z POWIETRZA WENTYLACYJNEGO W IICCh PAN

W Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN badania symulacyjne i eksperymentalne CFRR prowadzone były od 2000 r. m.in. w ramach Projektu Europejskiego[40] w latach 2000 do 2003. Badania półtechniczne CFRR dla tego projektu prowadzono we wspomnianym Instytucie z Nowosybirsk. Badania [40] wykazały, że kluczowym problemem w CFRR jest dobór taniego katalizatora, który byłby odporny na temperatury panujące w takim reaktorze. Praca studialna [39] wykazała, że jedynie katalizator z zawartością Pd nadawałby się do praktycznego zastosowania, jednak jego koszt powoduje, że inwestycja taka byłaby nieopłacalna. Wykonana analiza [41] wykazała, że niekatalityczne spalanie termiczne byłoby rozsądną alternatywą.

Aparatura i proces rewersyjnego spalania VAM będą krótko omówione na przykładzie instalacji badawczo-demonstracyjnej, zbudowanej w ramach projektu [43] w IIC PAN przez firmę Katalizator Sp. z o.o. Instalacja posiada 3 podstawowe człony (patrz: schemat - rys. 12 i fotografia - rys. 13):

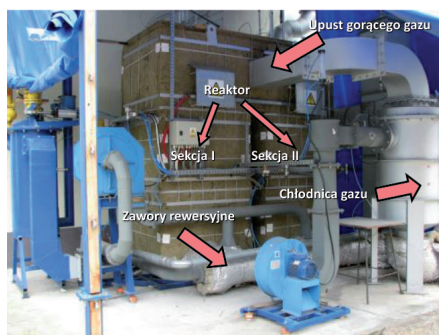
- węzeł mieszalnika gazów, przygotowującego mieszaninę metan - powietrze o zadanym stężeniu,
- reaktor TFRR,
- upust części gorącego gazu z łącznika sekcji reaktora do chłodnicy symulującej aparat utylizacji ciepła.

Reaktor badawczy spalał mieszaninę metan-powietrze przygotowywaną w mieszalniku. Żądane stężenie uzyskiwano poprzez zmieszanie w odpowiednich proporcjach gazu ziemnego z sieci miejskiej oraz powietrza. Reaktor posiadał 2 sekcje połączone ze sobą tzw. łącznikiem w ich górnej części. Każda z sekcji (Sekcja I oraz II) wypełniona była nieaktywnymi katalitycznie ceramicznymi blokami monolitycznymi o kwadratowych kanałach 3×3 mm. Duża ilość prostych i równoległych kanałów każdego z bloków, zapewniała niskie opory przepływu gazu przez wypełnienie. Wypełnienie było regeneratorem ciepła, w którym jednocześnie, w części nagrzanej powyżej temperatury zapłonu, następowało spalanie. W dolnej części znajdowały się zawory rewersyjne do zmiany kierunku przepływu. Grzałki elektryczne nad wypełnieniem, włączane tylko w fazie rozruchu, pozwalały rozgrzać reaktor dla inicjacji spalania. Cykliczna rewersja przepływu zapewniała regeneracyjną wymianę ciepła.



Rys. 12. Uproszczony schemat procesowy instalacji badawczo-demonstracyjnej

Fig. 12. Simplified process flowsheet of the research and demonstration installation



Rys. 13. Fotografia instalacji badawczo-demonstracyjnej

Fig. 13. Photograph of the research and demonstration installation

Badania procesu prowadzone w 9-ciu sesjach tygodniowych w ruchu ciągłym, dały bardzo obiecujące wyniki, których uśrednione wartości dla przepływu ok. $3,35 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ($200 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) oraz ok. $6,7 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ($400 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) zawiera załączona tabela 5, uzupełnione zostały o oczekiwany odzysk energii dla przyszłej instalacji spalających

VAM z przeciętnego szybu wentylacyjnego. Prognozę odzysku energii przeliczono z wyników badań na przepływ $12\,000\text{ m}^3\cdot\text{min}^{-1}$ ($720\text{ tys. m}^3\cdot\text{h}^{-1}$). Jest to średni przepływ powietrza w krajowych szybach wentylacyjnych. Symulacje komputerowe wykazały, że w instalacji przemysłowej w większej skali sprawność odzysku będzie wyższa, a wskaźniki energetyczne lepsze niż przedstawia tabela 5, opracowana na prowadzonych badaniach podstawie na instalacji doświadczalnej. W badaniach nie stwierdzano tworzenia się nawet śladowych stężeń tlenków azotu, NO_x , mimo iż maksymalne temperatury w reaktorze dochodziły nawet do $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (na ogół jednak były niższe niż $1000\text{ }^\circ\text{C}$). Wynika to zapewne z tego, że w kanałach ceramicznych bloków monolitycznych spalanie zachodzi bezpłomieniowo (*flameless combustion*) (por. [78-80]). W stężeniach wlotowych do $1,0\%$ obj. nigdy nie stwierdzono pojawiania się tlenków azotu (NO_x). W pracy doktorskiej [51] i w badaniach [43], stwierdzono, że pewna zawartość CO może pojawiać się tylko w niskich temperaturach. Tym samym na wylocie TFRR, tylko w stanach nieustalonych np. rozgrzewania, czy wygasania reaktora. Natomiast, w czasie normalnej pracy reaktora, kiedy jest on dobrze rozgrzany nie stwierdzano emisji CO do atmosfery.

Tabela 5. Uśrednione parametry TFRR dla eksperymentów prowadzonych w IIC PAN w ramach projektu [43] (A) oraz przy podwyższonym natężeniu przepływu wg. pracy [76] (B)

Table 5. Averaged TFRR parameters for experiments conducted at the ICE PAS as part of the project [43] (A) and at an increased flow rate according to of work [76] (B)

(A) Podsumowanie wyników dla badań przy przepływie ok. $400\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$						
Wlot. stęż. CH_4	Średnie natężenie przepływu	Konwersja CH_4	Upust gorącego gazu do utylizacji	Temp. gorącego gazu	Współcz. odzysku ciepła	Oczekiwany odzysk ciepła*)
% obj.	$\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$	%	$\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ (%)	$^\circ\text{C}$	%	MW_t
0,1	10	reaktor wygasa				
0,22	408	86,4	0	-	0	0
0,35	402	85,7	0	-	0	0
0,43	402	90,7	9,2 (2,3)	865	14	4,3
0,53	396	96,2	14,2 (3,6)	884	19	7,2
0,77	396	96,1	39,6 (9,9)	908	36	20,2
1,03	408	96,1	69,6 (17,1)	950	50	36,7
(B) Podsumowanie wyników dla badań przy przepływie ok. $580\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ (bez odzysku ciepła)						
0,26	586	93,4	0 (0)	875	0	0
0,27	580	93,6	0 (0)	927	0	0
0,42	570	97,5	0 (0)	939	0	0
*) przeliczone dla przeciętnego szybu wentylacyjnego (przepływ powietrza ok. $720\,000\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)						

Technologia opracowana w IIC PAN oparta jest o znane zasady działania reaktorów z rewersją przepływu, zwłaszcza w wersji stosowanej do spalania

termicznego. Zawiera jednak oryginalne elementy pozwalające na uzyskanie stabilnej pracy reaktora z możliwością utylizacji energii przy stężeniach CH_4 niższych, niż w rozwiązaniach konkurencyjnych. Na oryginalne elementy stosowanego sposobu i urządzenia uzyskano już patenty w Polsce, USA, Australii, Chinach i na Ukrainie.

7. KATALITYCZNE CZY TERMICZNE REAKTORY REWERSYJNE W SPALANIU VAM?

Ze względu na specyfikę spalania VAM w reaktorach rewersyjnych podane dalej porównanie metod katalitycznych i termicznych odnosi się do tego zagadnienia, zwłaszcza w sytuacjach, kiedy rozważa się utylizację ciepła spalania. W przypadku spalania innych palnych zanieczyszczeń, np. innych lotnych związków organicznych, niektóre uwagi mogą nie mieć zastosowania. W pracy [32] przeprowadzono szerszą analizę tego zagadnienia. Poniżej podano skrót wynikających z niej wniosków. Spalanie VAM ma w zasadzie realizować 2 cele:

- zmniejszenie efektu cieplarnianego (cel ekologiczny),
- efektywny odzysk ciepła (cel energetyczny).

Rozważając zastosowanie katalizatora należy uwzględnić jego koszt i żywotność. Często do spalania metanu proponuje się katalizatory zawierające pallad. We współpracy z Instytutem Katalizy i Fizykochemii Powierzchni i firmą Katalizator próbowano [53] opracować tańszy katalizator ze zmniejszoną ilością Pd lub Pt, natomiast z domieszkami tlenków metali, a także katalizator w pełni tlenkowy: 5 % Cu-Cr-O/ γ - Al_2O_3 , bez zawartości metali szlachetnych. Nie udało się jednak opracować katalizatora spełniającego warunki rewersyjnego spalania VAM. Zgodnie z posiadanymi informacjami [40] w Instytucie Katalizy w Nowosybirsku doświadczenia z katalizatorami tlenkowymi też nie były zachęcające.

Istotna różnica w parametrach procesowych CFRR i TFRR polega na tym, że zapłon reakcji na katalizatorze następuje w niższych temperaturach niż zapłon termiczny. W zależności od zastosowanego katalizatora jest to różnica o około 300°C. Jednak specyfika intensywnej wymiany ciepła w reaktorach rewersyjnych wskutek tworzenia się tzw. „fali cieplnej” (*heat wave*) powoduje, że nawet w niskich stężeniach maksymalna temperatura różni się nie więcej niż ok. 200°C, stąd w CFRR tworzą się strefy, w których temperatura katalizatora sięga, a nawet przekracza 800°C. W takich temperaturach mogą pracować jedynie katalizatory zawierające metale szlachetne, zwykle pallad. W ramach projektu europejskiego [40] dokonano dla CFRR szacunku czasu zwrotu nakładów inwestycyjnych. Obliczono, że dla instalacji o przepustowości 500 tys. $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ powietrza o stężeniu VAM dochodzącym do 0,8 % obj. trzeba by użyć ok. 370 kg palladu. Szacowany okres zwrotu nakładów inwestycyjnych wyniósłby, co najmniej 7 lat. Przyjmując realistycznie, wymianę katalizatora po 5 latach trudno jest oczekiwać by taka instalacja, nawet przy pewnych zyskach z utylizacji energii, była samo-splacalna.

Dokonane w [32] podsumowanie cech obu rozwiązań reaktorów rewersyjnych dla VAM zostało sformułowane następująco:

- CFRR może być konkurencyjny dla TFRR tylko dla bardzo niskich stężeń VAM, kiedy przez długi czas stężenia te spadają poniżej 0,2 % obj. CH₄. Dla tej grupy zastosowań może być osiągnięty w zasadzie tylko cel ekologiczny (zmniejszenie efektu cieplarnianego), gdyż utylizacja ciepła spalania jest niemożliwa, bądź nieopłacalna.
- Dla wyższych stężeń, CFRR nie jest rozwiązaniem opłacalnym, a często niemożliwym w realizacji ze względu na ryzyko zniszczenia katalizatora. Znacznie tańszą i bardziej niezawodną technologią jest TFRR, ponieważ oprócz ograniczania efektu cieplarnianego często pozwala odzyskiwać znaczne ilości energii.

8. PRZYKŁADY INSTALACJI DO UTYLIZACJI METANU Z POWIETRZA WENTYLACYJNEGO NA ŚWIECIE

Prace nad spalaniem katalitycznym VAM w CFRR mają długą historię, ponad 20 lat. W pracy [71] wspomina się o badaniach prowadzonych w Instytucie Katalizy w Nowosybirsku już w latach 80-tych. Najszerzej zakrojone badania nad CFRR, w tym również pół-techniczne, prowadzi od wielu lat kanadyjski ośrodek badawczy CANMET przy współpracy z Uniwersytetem Alberta [81]. Wszystkie prace nad zastosowaniem CFRR do spalania VAM nigdy jednak nie wyszły poza skalę niewielkich instalacji o przepustowości kilkudziesięciu Nm³·h⁻¹. Najczęściej wypełniane były katalizatorami zawierającymi metale szlachetne: Pt-Pd [81] lub Pd [40]. Próby zastosowania tańszych katalizatorów tlenkowych np. Cu-Cr [53], badane w projekcie [37] wykazały, że mają one zbyt niską odporność termiczną, by mogły być zastosowane w spalaniu VAM. Jak wykazały eksperymenty wykonywane w projekcie [40], a także symulacje matematyczne lit. [41] maksymalna temperatura dla katalizatora Pd w CFRR może przy spalaniu VAM przekraczać 800°C, zaś dla katalizatora MnO₂ nawet 900°C. Z publikacji [81, 82] widać wyraźnie, że na instalacji badawczej w CANMET już dla stężenia 0,3-0,33% CH₄ temperatury przekraczały 800°C. Katalizatory zawierające Pd lub Pt-Pd pracowałyby więc na krawędzi dopuszczalnego zakresu temperatur. Ponadto, jak wykazują prace [42, 71], w tych temperaturach występuje obok katalitycznego, również intensywne spalanie homogeniczne w fazie gazowej (patrz p. 5.3.1), co może powodować powstawanie niekorzystnych tzw. gorących punktów na powierzchni katalizatora, grożących jego zniszczeniem. Tak więc, wyrażone w publikacjach wewnętrznych ośrodka CANMET [82] przekonanie, że katalizator: „będzie utrzymywał swoją aktywność przez minimum 36 do 48 miesięcy” wydaje się być zbyt optymistyczne, zwłaszcza, że prawdopodobnie nie zostało potwierdzone tak długotrwałym ruchem półtechnicznej instalacji CFRR.

Wieloletnie badania katalitycznego spalania VAM w CFRR do nie rokuje rychłego zastosowania w praktyce (do podobnych wniosków prowadzi analiza pracy S. Su i in.

[3]). Z tego względu podjęto próby spalania w TFRR, zwłaszcza, że takie rozwiązanie jest obok CFRR od dawna z powodzeniem stosowane w spalaniu lotnych związków organicznych (np. aparaty rewersyjne VOCSIDIZER firmy MEGTEC z USA). Niekatalityczne spalanie w TFRR jest więc często uważane za bardziej atrakcyjną alternatywę (np. [3, 83-86]).

Firma MEGTEC z USA zbudowała dla West Cliff Colliery w New South Wales (Australia) instalację VOCSIDIZERTM do spalania VAM utylizującą ciepło spalania do produkcji energii elektrycznej na skalę komercyjną. Instalację, zasilaną $250\,000\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ powietrza wentylacyjnego, uruchomiono już w kwietniu 2007. Instalacja spala VAM o względnie wysokim stężeniu 0,9 % obj., wynikającym ze wzbogacania powietrza pobieranego z szybu wentylacyjnego gazem z odmetanowania złoża. Istnieją również instalacje o większej przepustowości, np. uruchomiona w roku 2011 w Chinach w zakładzie Song Zao Coal & Electricity, Shenzhen Dongjiang, która zawiera 6 równoległych jednostek o przepustowości $62,5\text{ tys. Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$, co łącznie daje $375\text{ tys. Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$. Instalacja ta produkuje gorącą wodę dla pobliskich osiedli. Wg prospektów firmy MEGTEC [85] instalacje w Chinach projektowano w ramach partnerstwa joint venture chińskiej delegatury tej firmy z AES Climate Solutions Asia oraz Shenzhen Dongjiang Environmental Renewable Power Company Ltd. i Songzao Coal and Chongqing Electricity Company Ltd.

Z mniej istotnych prób podobnych rozwiązań TFRR można wspomnieć mniejszą instalację VAMOXTM o przepustowości $51\,000\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ uruchomioną dla kopalni JWR No. 7 w Brookwood, Alabama [87] przez kanadyjską firmę Biothermica wspólnie z Jim Walker Resources (JWR) Technologies. Instalacja ta była również zasilana strumieniem o stężeniu VAM ok. 0,9 % obj. CH_4 .

Technologia TFRR dla VAM jest nadal w ciągłym rozwoju. Jak wykazano [39], to właśnie wyższa temperatura zapewnia lepszą sprawność odzysku ciepła. Tak, więc z tego punktu widzenia wyższe w TFRR niż w CFRR temperatury są korzystne.

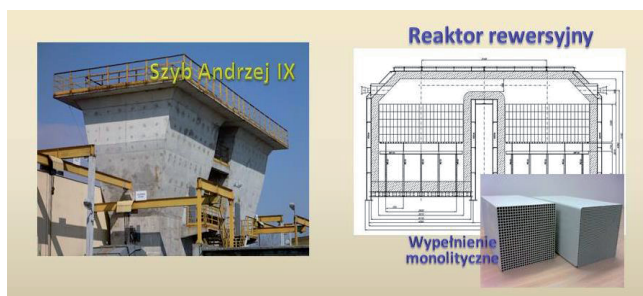
9. KRAJOWA SYTUACJA I PERSPEKTYWY UTYLIZACJI VAM

Sytuacja w górnictwie węgla kamiennego, jeśli chodzi o celowość utylizacji metanu wentylacyjnego jest od dłuższego czasu niepewna. Od wielu lat przemysł wydobywczy jest świadom, że przyjdzie moment, kiedy trzeba będzie problem rozwiązać. Jednak również od wielu lat opłaty za tzw. *korzystanie ze środowiska* są dla CO_2 i CH_4 takie same. Wynoszą one 30 groszy za tonę. Dwutlenek węgla jest gazem 2,74 razy cięższym niż metan. Powoduje to, że brak jest bodźców finansowych, by inwestować w ten problem. Jeśli spalimy tonę metanu, przy którym za emisję tony CH_4 zapłacimy 30 groszy, to wyemitujemy 2,74 tony dwutlenku węgla, za co zapłacimy 82,2 grosza. Jest to nonsens, który jednak trwa lata, ignorując fakt, że tzw. *potencjał cieplarniany* CH_4 jest ponad 20 razy większy od potencjału CO_2 . Więc po spaleniu metanu efekt cieplarniany jednak zmniejszy się blisko 10-krotnie. Przy obecnej stawce za *korzystanie ze środowiska* kopalnie emitując olbrzymie ilości metanu płacą za tę emisję w sumie ok

150 tys. zł, przy ogólnych kosztach związanych z korzystaniem ze środowiska wynoszących ok 70 mln rocznie, czyli ok 0,2% tych kosztów. Jest to zupełny margines. Od dawna metan nie jest objęty systemem opłat ETS.

W przypadku objęcia metanu tym systemem, opłaty za jego emisję znacząco wzrosną i będą z pewnością dużo wyższe niż za dwutlenek węgla. UE od kilku lat grozi bliskim wprowadzeniem opłat ETS za metan. Przy cenie jednostki pozwolenia ETS zbliżającej się do 30 euro za tonę sumaryczne opłaty za emisję metanu przez górnictwo wzrosłyby od wspomnianych 150 tys. zł wg ekspertów do ok 300 mln. Z tego względu zainteresowanie spalaniem wentylacyjnego wzrośnie niebawem. Byłoby bardzo niedobrze, gdyby nagle potrzeba rozwiązania problemu zmusiła krajowe górnictwo do kupna licencji, bądź nawet konkretnych instalacji *pod klucz* od krajów, które od lat nie zaniedbują rozwijania niezbędnych technologii, czyli jak wynika z punktu 8 od USA, Niemiec lub choćby Chin, które ostatnio omawianemu zagadnieniu poświęcają dużo uwagi i pieniędzy. Paradoksalnie Chiny, USA, czy nawet Australia, które nie są narażone na opłaty „Europejskiego Zielonego Ładu” od wielu lat inwestują olbrzymie pieniądze na rozwój technologii utylizacji metanu wentylacyjnego. Zapewne świadomość, że blisko 70% cennego zawartego w pokładach węgla bezkarnie wylatuje w atmosferę zmusza te kraje do działania.

Świadoma potrzeby szybkiego działania była katowicka *Kompania Węglowa S.A.*, która w roku 2012 podpisała z IIC PAN Umowę Konsorcjum, którego celem było wybudowanie instalacji pilotowo-badawczej. W wyniku tej umowy już w roku 2013 wyznaczono lokalizację takiej instalacji przy szybie wentylacyjnym Andrzej IX kopalni „Brzeszcze” (rys. 14). Wykonano założenia do projektu technicznego i wspólnie wystąpiono do NCBiR o dofinansowanie przedsięwzięcia.



Rys. 14. Wybrany szyb wentylacyjny w KWK „Brzeszcze”, rysunek techniczny TFRR i fotografia bloków wypełnienia reaktora

Fig. 14. Selected ventilation shaft in the coal mine "Brzeszcze", technical drawing TFRR and photo of the reactor monolith blocks

Dofinansowania nie udzielono, a już pod koniec tego samego roku pojawiły się pogłoski, a w 2014 roku decyzje o likwidacji kopalni. Tym samym dalsze działania nad rozwojem i promocją krajowej technologii stanęły w miejscu. W następnych latach na

technologię powstałą w wyniku badań, których zasadniczą część zakończono w roku 2010 przyznano, w różnej kolejności w latach 2016 i 2017 (pokazane na rys. 15) patenty w USA, Australii, Chinach i na Ukrainie oraz jako ostatni dopiero w roku 2018, choć zgłoszony, jako pierwszy w roku 2011, został przyznany patent krajowy, w Urzędzie Patentowym RP. Liczne próby ponawiane przez dziesięciolecie 2010-2020 uzyskania funduszy na budowę przemysłowej instalacji referencyjnej nie dały żadnego rezultatu. Instalacja referencyjna w kopalni „Brzeszcze” planowana była na wydajność rzędu 30 do 35 tys. $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

Wykonano dla tej wydajności symulacje z użyciem modeli matematycznych opisanych w rozdziale 5, których podsumowanie zawiera Tabela 6.



Rys. 15. Strony tytułowe patentów uzyskanych dla technologii utylizacji VAM

Fig. 15. Cover pages of patents granted for VAM utilization technology

Tabela 6. Podsumowanie wyników symulacji dla podstawowych wariantów przy przepustowości $35\,000 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

Table 6. Summary of simulation results for basic variants at flowrate of $35\,000 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

Stęż. CH_4 w VAM	Upust do utylizacji	Temp. gorącego upustu	Wyliczana konwersja CH_4	Szacowany ^(*) odzysk ciepła instalacji $35\,000 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	Przewidywany odzysk energii elektrycznej ^(**) dla instalacji $35\,000 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	Przewidywany odzysk ciepła przeliczony dla instalacji $250\,000 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	Przewidywany odzysk energii elektrycznej ^(**) przeliczony dla instalacji $250\,000 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
---------------------------------	------------------------	-----------------------------	---	---	--	---	--

% obj.	%	Nm ³ ·h ⁻¹	°C	%	MW _i	MW _e	MW _i	MW _e
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,3	12	4200	995	99,9	~1,0	~0,35	~7	~2,4
0,5	13	4550	984	99,8	1,46	0,51	10,4	3,6
0,6	14	4900	990	99,8	1,71	0,60	12,3	4,3
0,7	18	6300	951	99,8	1,93	0,67	13,8	4,8

^{*)} Odzysk ciepła szacowany jest przy założeniu, że upust gorącego gazu schładzany jest w kotle parowym do 200°C

^{**)} Odzysk energii elektrycznej szacowany jest przy założeniu 35 % sprawności energii elektrycznej

Kolumny 8 i 9 zawierają wartości odzysku ciepła i ewentualnie energii elektrycznej, przeliczone na wydajność instalacji 250 tys. Nm³·h⁻¹, by uzyskać porównanie z podstawową jednostką oferowaną w materiałach firmy MEGTEC, np. [88, 89], której standardowa wielkość jednostek, składających się z czterech TFRR o przepustowości 62,5 tys. Nm³·h⁻¹, przetwarza łącznie 250 tys. Nm³·h⁻¹.

Symulacje (patrz: Tabela 6) wykazały, że w reaktorach przemysłowych o większej skali rozmiarów i natężeń przepływu, już przy stężeniach ok. 0,3 %obj. można uzyskać niewielki odzysk energii, który rośnie ze wzrostem stężenia podawanego gazu. Firma MEGTEC na swych instalacjach w Australii [11] i Chinach [88, 89] przewiduje, by uzyskać wysoki odzysk ciepła, zateżnianie VAM do stężeń w zakresie 0,9 do 1,0 % obj. Wg krajowych przepisów górniczych, takie stężenia nie są w dopuszczalne w powietrzu wentylacyjnym (maks. 0,75 %).

10. MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIE CIEPŁA SPALANIA UZYSKIWANEGO W PROCESACH REWERSYJNEGO SPALANIA VAM

Dotychczasowe badania wykazały, że już przy stężeniach VAM wyższych niż 0,3 % obj. istnieją nadwyżki ciepła spalania ponad ilości niezbędne dla utrzymania autotermii procesu. Te nadwyżki można odbierać na aparacie wymiany ciepła, by wykorzystać je w innym procesie. W kopalniach węgla kamiennego nie ma dużego zapotrzebowania na energię cieplną. Dużo bardziej atrakcyjna byłaby produkcja energii elektrycznej, na potrzeby własne kopalni. Sprawność produkcji energii elektrycznej w blokach: kocioł wysokoprężny - turbina parowa i generator wynosi zwykle ok. 35%. W rozwiązaniach kogeneracyjnych można sprawność ogólną (energia elektryczna + ciepło) uzyskać w zakresie 85 do 90%. Pozostaje jednak nadal problem, jak zutilizować dochodzącą, nawet do 50% ogólnej energii cieplnej ze spalania VAM, uzyskiwanej poprzez kogenerację. Jak np. wspomniano w pracy [14] najkorzystniej jest całość odzyskiwanego ciepła wykorzystać na miejscu, w zakładzie wydobywczym. Dla przykładu można podać dwie takie możliwości:

- Dla wspomnianej w punkcie 9 kopalni „Brzeszcze”, Kompania Węglowa S.A. proponowała docelowo wykorzystać odbierane ciepło do produkcji chłodu dla klimatyzacji głębokich wyrobisk węgla. Analiza wykonana przy współpracy z ZPBE „Energopomiar” [90-94] wykazała, że jest możliwe wykorzystanie prawie

całego ciepła pobieranego z TFRR do produkcji wody lodowej niezbędnej do klimatyzacji. Taką opcję proponowała Kompania Węglowa S.A.

- (b) W pracy [95] dokonano analizy wielu metod odsalania ścieków z kopalń węgla, pod kątem zasilania instalacji odsalającej energią odzyskiwaną ze spalania VAM. Stwierdzono, że możliwe jest takie zaprojektowanie odsalania, by możliwe było wykorzystanie całkowitej ilości energii, odzyskiwanej przy spalaniu VAM.

W obu powyższych rozwiązaniach istnieje możliwość takiego skojarzenia kogeneracyjnego wykorzystania uzyskiwanego ciepła, by odpowiednio wykorzystać zarówno uzyskiwaną energię elektryczną (np. dla zasilania ziębiarki sprężarkowej), a energię cieplną (dla zasilania ziębiarki absorpcyjnej). W pracy [95] również zawarto analizę takiego skojarzenia metod odsalania, by skutecznie wykorzystać oba rodzaje energii.

W przypadku, kiedy zmiana przepisów i opłat ekologicznych zmusi do spalania VAM na szeroką skalę, konieczne będzie opracowanie strategii wykorzystania uzyskiwanego ciepła. W tym aspekcie zapewne trzeba będzie przeanalizować rolę kopalnianych ciepłowni. Nonsensem byłoby, aby ciepło ze spalania VAM byłoby wypuszczane do atmosfery, podczas gdy ciepłownia byłaby nadal utrzymywana w ruchu.

11. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przegląd światowych instalacji do utylizacji VAM, w dużej skali przemysłowej (Rozdział 8), świadczy o tym, że zagadnienie może być rozwiązane nawet dla dużych przepływów mieszaniny powietrza i metanu w niskim stężeniu, emitowanych przez kopalniane szyby wentylacyjne. Wieloletnie prace prowadzone IICh PAN, przy współpracy z renomowanymi placówkami badawczymi w kraju i za granicą, pozwalają na wyciągnięcie poniższych wniosków:

- I. Jedynym obecnie stosowanym w świecie sposobem utylizacji VAM jest spalanie.
- II. Ze względu na wysokie temperatury zapłonu VAM proces powinien być prowadzony w warunkach autotermicznych, czyli z wykorzystaniem ciepła spalania do podgrzania chłodnych gazów wlotowych.
- III. Najlepsze wykorzystanie ciepła spalania dla autotermii uzyskuje się w aparatach z rewersją przepływu. Reaktory przepływowe z rekuperacją ciepła w wymienniku ciepła umieszczonym poza reaktorem, dają dużo gorsze wskaźniki wykorzystania energii procesu.
- IV. Obniżenie temperatury zapłonu można uzyskać poprzez spalanie na katalizatorach. W instalacjach z odzyskiem ciepła maksymalne temperatury niższe w CFRR niż TFRR o ok. 300°C, stanowią raczej wadę, niż zaletę. Wyższa temperatura pozwala produkować bardziej wartościowy nośnik energii, np. wysokoprężną parę wodną, zamiast np. gorącej wody. Tym samym, również sprawność produkcji energii elektrycznej może być większa.

- V. Przy pełnym wykorzystaniu ciepła spalania VAM w aparatach autotermicznych maksymalne temperatury procesu, nawet przy względnie niskich stężeniach są zbyt wysokie, by spalanie mogło przebiegać na tanich katalizatorach (zwykle tlenkowych). Jedynymi katalizatorami, które ewentualnie mogłyby być stosowane, to niskotemperaturowe katalizatory zawierające metale szlachetne. Najczęściej zawierające pallad, którego koszt w dużej instalacji nie spełniałby warunku ekonomicznej opłacalności. Z tego względu, a także biorąc po uwagę argument podany powyżej w punkcie IV przy obecnym stanie techniki stosowanie CFRR należy uznać za nieopłacalne.
- VI. Przeprowadzone badania [43, 76, 77] połączone z symulacjami opisanymi w punkcie 5 wykazały, że stosowanie wypełnień w postaci ceramicznych bloków monolitycznych pozwala na zastosowanie względnie wysokich prędkości przepływu w wypełnieniu TFRR. Zastosowanie kanałów 5x5 mm w ceramicznym monolicie umożliwia podniesienie prędkości przepływu do ok. 0,85 Nm/s, przy zachowaniu wysokiej konwersji spalania.
- VII. Badania kinetyczne np. w [50, 51] wykazały, iż termiczne spalanie niskostężonych mieszanin metan-powietrze w reaktorze z wypełnieniem strukturalnym może przebiegać wg różnych mechanizmów w zależności od dostępnej powierzchni fazy stałej w strefie spalania. Różnice w składzie spalin jak i temperatur inicjacji reakcji spalania w zależności od układu reakcyjnego, pozwalają stwierdzić, że mają one związek z różnym stopniem aktywacji wolnych rodników spowodowanym wielkością i rodzajem powierzchni właściwej wypełnienia, z którą kontaktuje się faza gazowa w strefie spalania. Ponadto, na podstawie prac w ramach [51], stwierdza się, że spalanie opisywanych niskostężonych mieszanin w zależności od temperatury zachodzi z większym lub mniejszym udziałem powierzchni wypełnienia. Powyższe spostrzeżenia sugerują konieczność przeprowadzania własnych badań kinetycznych na wypełnieniach strukturalnych przeznaczonych do reaktorów TFRR.
- VIII. Badania [43, 76] wykazały, że w stężeniach wlotowych nie przekraczających 1,0 % obj. temperatury w reaktorze nie przekraczają 1100°C (na ogół są niższe niż 1000°C). W tym zakresie temperatur nigdy nie stwierdzono pojawiania się tlenków azotu (NO_x). Podobnie, w stanie normalnej pracy TFRR nie stwierdzono obecności CO w spalinach odlotowych.

OZNACZENIA – SYMBOLS

- $C_{\text{CH}_4}, C_{\text{CO}}$ - stężenie CH_4 lub CO odpowiednio, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
 CH_4 or CO concentration, respectively
- a_j - wykładnik potęgowy w ogólnym równaniu szybkości reakcji -
 exponent for concentration term in general kinetic equation
- a_v - powierzchnia właściwa wypełnienia, m^{-1}
 specific surface area

c_g	- ciepło właściwe fazy gazowej, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ gas phase specific heat
C_p	- ciepło właściwe gazu, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ gas heat capacity
c_s	- ciepło właściwe fazy stałej, $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ solid phase specific heat
D_{eff}	- efektywny współczynnik dyspersji masy, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ effective mass dispersion coefficient
d_h	- średnica hydrauliczna kanału monolitu, m hydraulic diameter of the monolith channel
D_r	- średnica lub rozmiar kwadratowego reaktora, m reactor diameter or square size
E_j	- energia aktywacji j -tej reakcji, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ activation energy for j -th reaction
h	- współczynnik przenikania ciepła, $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ heat transfer coefficient
$k_{0,j}$	- stała przed-eksponencjalna w równaniu kinetycznym j -tej reakcji, $\text{mol}^{(1-a)}\cdot\text{m}^{-3(1-a)}\cdot\text{s}^{-1}$ pre-exponential factor in j -th kinetic equation
L_w	- grubość ściany, m wall thickness
n	- wskaźnik powtarzalności pół-cykli w równaniu (1) ($n=1$ dla symetrycznych, $n > 1$ dla niesymetrycznych cykli) indicator of repeatability in Eq. (1) of the half-cycles ($n = 1$ for symmetric and $n > 1$ for asymmetric half-cycles)
n_g	- przepływ molowy gazu, $\text{mol m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ molar flux of gas
n_r	- numer reakcji, - number of reactions
Pe_g	- liczba Pecleta dla dyspersji masowej, - Peclet number for mass dispersion
R	- uniwersalna stała gazowa, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ universal gas constant
$r_{hom,j}^{\text{hom}}$	- szybkość j -tej reakcji (zdefiniowana na objętość monolitu), $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ j -th homogeneous reaction rate (defined per monolith volume)
T	- temperatura, K, °C temperature
t	- czas, s time
u	- liniowa prędkość przepływu gazu, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ linear gas velocity
X	- całkowita konwersja CH_4 na wylocie reaktora, - total CH_4 conversion at the reactor outlet
y	- ułamek molowy w fazie gazowej, - mole fraction in gas phase
y_i	- ułamek molowy i -tego składnika, - mole fraction of i -th component
z	- współrzędna osiowa reaktora, m axial coordinate in reactor

- Z - całkowita długość wypełnienia reaktora (tzn. dla Sekcji I + Sekcji II), m
total length of the reactor packing (i.e. for Section I + Section II)
- z_L, z_R - lewa (wlotowa) i prawa (wylotowa) współrzędna w obu sekcjach TFRR, m
left (inlet) and right (outlet) axial coordinate in the both TFRR sections

*Litere greckie**Greek letters*

- α - współczynnik wnikania ciepła gaz – ciało stałe, $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
gas–solid heat transfer coefficient
- ε - współczynnik wolnej przestrzeni, -
void fraction coefficient
- ρ - gęstość fazy stałej lub gazowej, odpowiednio $kg \cdot m^{-3}$ lub $mol \cdot m^{-3}$
solid or gas phase density, respectively
- $\tau, \tau/2$ - flow reversal cycle and half-cycle, respectively, s
- λ_{eff} - efektywne przewodnictwo ciepła w fazie gazowej, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
effective thermal conductivity of gas phase
- ΔH_j - ciepło reakcji j , $J \cdot mol^{-1}$
heat of reaction j
- $\nu_{i,j}$ - współczynnik stechiometryczny składnika i w reakcji j , -
stoichiometric coefficient of component i in reaction j
- ε_{rad} - zdolność emisyjna promieniowania, -
emissivity of radiation
- λ_s - przewodnictwo ciepła fazy stałej, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
thermal conductivity of solid phase
- ΔT_{ad} - adyabatyczny przyrost temperatury
adiabatic temperature rise, K
- ΔT_{exp} - eksperymentalnie zmierzony przyrost temperatury, K
experimentally measured temperature rise
- ΔT_s - efekt temperaturowy spowodowany odprowadzeniem ciepła z reaktora, K
temperature effect caused by a heat withdrawal from the reactor
- σ - stała Stefana Boltzmanna, $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$
Stefan-Boltzmann constant

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

- average* - uśrednione po czasie n pół cykli
averaged in time over n half-cycles
- av* - uśrednione przestrzennie po długości wypełnienia TFRR
averaged in space over TFRR packing length
- exp* - mierzone eksperymentalnie
experimentally measured
- g* - dotyczy gazu
concerning gas
- i, j* - dotyczące składnika i lub reakcji j (odpowiednio)
component i or reaction j number (respectively)
- in, inlet* - na wlocie reaktora
at the reactor inlet
- out, outlet* - na wylocie reaktora
at the reactor outlet

<i>s</i>	- dotyczy fazy stałej concerning solid phase
<i>single</i>	- dotyczy pojedynczego kolejnego pół-cyklu - concerns single consecutive half-cycle
<i>surr</i>	- dotyczące otoczenia concerning surroundings
<i>w</i>	- dotyczące ściany concerning wall

AKRONIMY–ACRONYMS

CFRR	- Katalityczny Reaktor z Rewersją Przepływu Catalytic Flow Reversal Reactor
CFD	- Obliczeniowa Mechanika Płynów Computational Fluid Dynamics
CSS	- Cykliczny Stan Ustalony Cyclic Steady State
ETS	- System handlu uprawnieniami do emisji Emissions Trading System
HT	- eksperymenty w wysokich temperaturach (<i>High Temperature</i>) – aktywna 1 strefa grzewcza experiments in high temperature, one heating zone
IIC PAN	- Instytut Inżynierii Chemicznej, Polskiej Akademii Nauk Institute of Chemical Engineering, Polish Academy of Sciences
LT	- eksperymenty w niskich temperaturach (<i>Low Temperature</i>) – aktywne 3 strefy grzewcze experiments in low temperature, three heating zones
MB, B	- eksperymenty w monolicie B, monolit B experiments in monolith B, monolith B
MC, C	- eksperymenty w monolicie C, monolit C experiments in monolith C, monolith C
TFRR	- Termiczny Reaktor z Rewersją Przepływu Thermal Flow Reversal Reactor
UDF	- Funkcja zdefiniowana przez użytkownika User Defined Function
VAM	- Metan z Powietrza Wentylacyjnego Ventilation Air Methane

PIŚMIENICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Protokół z Kioto do Ramowej Konwencji Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu, sporządzony w Kioto dnia 11 grudnia 1997 r., Dziennik Ustaw 2005 nr 203 poz. 1684.
- [2] Somers J.M., Schultz H., Lee., Coal mine ventilation air emissions: project development planning and mitigation technologies, 13th United States/North American Mine Ventilation Symposium Sudbury, Ontario, Canada, 2010, pp. 115-121.
- [3] Su S., Beath A., Guo H., Mallett C., 2005, An assessment of mine methane mitigation and utilization technologies, Progress in Energy and Combustion Science, 31, 123-170.

- [4] SU S., YU X., 2011, Progress in developing an innovative lean burn catalytic turbine technology for fugitive methane mitigation and utilization, *Frontiers in Energy*, 5(2), 229–235, 10.1007/s11708-011-0147-9.
- [5] Kolios G., Frauhammer J., Eigenberger G., 2000, Review: Autothermal fixed-bed reactor concepts, *Chemical Engineering Science*, 55, 5945 - 5967.
- [6] Ljungström F., F. Ljungström Regenerative Heat Transmission Apparatus, in: USPTO (Ed.)USA, 1930.
- [7] Hobler T., 1959, Ruch ciepła i wymienniki, WNT Warszawa 1959.
- [8] Cottrell F.G., Purifying gases and apparatus therefor., U.S. Patent OfficeUSA, 1938.
- [9] Matros Y.S., 1985, Unsteady processes in catalytic reactors, Elsevier, Amsterdam, 1985.
- [10] Matros Y.S., 1989, Catalytic processes under unsteady state conditions, Elsevier Science BV, Amsterdam, 1989.
- [11] Källstrand A., MEGTEC Systems, Conference: Proven technology for VAM Abatement - Fourth Session of the Ad Hoc Group of Experts on Coal Mine Methane Geneva, October 2008, 2008.
- [12] Nieken U., Kolios G., Eigenberger G., 1994, Control of the ignited steady state in autothermal fixed-bed reactor for catalytic combustion, *Chem Eng. Sci.*, 49, 5507 - 5518.
- [13] Gosiewski K., Warmuzinski K., 2007, Effect of the mode of heat withdrawal on the asymmetry of temperature profiles in reverse-flow reactors. Catalytic combustion of methane as a test case, *Chemical Engineering Science*, 62, 2679 – 2689.
- [14] Gosiewski K., Pawlaczyk A., Jaschik M., 2015, Energy recovery from ventilation air methane via reverse-flow reactors, *Energy*, 92, 13-23, <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2015.06.004>.
- [15] Silveston P.L., Hudgins R.R., 2013, Periodic Operation of Chemical Reactors, Elsevier, Amsterdam - Boston - Heidelberg - London - New York - Oxford Paris - San Diego - San Francisco - Singapore - Sydney - Tokyo, 2013.
- [16] Gosiewski K., Sztaba R., A simplified design of reverse flow nonstationary reactor for low reactant concentration in: Y.S. Matros (Ed.) International Conference " Unsteady state processes in catalysis", USP Utrecht, The Netherlands, Tokyo, Japan, Novosibirsk, 1990.
- [17] Gosiewski K., 1993, Dynamic modelling of industrial SO₂ oxidation reactors Part I. Model of 'hot' and 'cold' start-ups of the plant, *Chem. Eng. Process.*, 32, 111-129.
- [18] Gosiewski K., 1993, Dynamic modelling of industrial SO₂ oxidation reactors Part II. Model of a reverse-flow reactor, *Chem. Eng. Process.*, 32, 233-234.
- [19] Gosiewski K., 1996, Unsteady States in Metallurgical Sulphuric Acid Plants After SO₂ Concentration Drop in the Feed Gas, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 74, 621-625.
- [20] Unger J., Kolios G., Eigenberger G., 1997, On the Efficient Simulation and Analysis of Regenerative Process in Cyclic Operation, *Comput. Chem. Eng.*, 21, S167 – S172.
- [21] Burghardt A., 2003, Kryterium autotermiczności reaktora o periodycznie zmiennym kierunku zasilania surowcem, *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, 24, 3-18.
- [22] Gosiewski K., 2004, Effective approach to cyclic steady state in the catalytic reverse-flow combustion of methane, *Chem. Eng. Sci.*, 59, 4095 – 4101.
- [23] Gosiewski K., 2003, Cykliczny stan ustalony w symulacjach reaktorów rewersyjnych na przykładzie katalitycznego spalania metanu, *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, 24, 391-409.
- [24] Gosiewski K., 1994, Redukcja modelu matematycznego dynamiki półki przemysłowego reaktora kontaktowego, *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, 3, 393-413.

- [25] Gosiewski K., Bartmann U., Moszczyński M., Mleczko L., 1999, Effect of the intraparticle mass transport limitations on temperature profiles and catalytic performance of the reverse-flow reactor for the partial oxidation of methane to synthesis gas, *Chem. Eng. Sci.*, 54, 4589–4602.
- [26] Gosiewski K., 2000, Mathematical simulations of reactors for catalytic conversion of methane to syngas with forced concentration cycling, *Chem. Eng. Process.*, 39, 459–469.
- [27] Gosiewski K., 2001, Simulations of non-stationary reactors for the catalytic conversion of methane to synthesis gas, *Chemical Engineering Science*, 56, 1501-1510.
- [28] De Groote A.M., Froment G.F., 1995, Reactor modelling and simulations in synthesis gas production, *Rev. Chem. Eng.*, 11, 145-183.
- [29] De Groote A.M., Froment G.F., Kobylinski T., 1996, Synthesis gas production from natural gas in a fixed bed reactor with reversed flow, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 74, 735-742, 10.1002/cjce.5450740525.
- [30] Cybulski A., Moulin J.A., 1994, Monoliths in Heterogeneous Catalysis, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 36, 179-270.
- [31] Cybulski A., Moulin J.A., (editors), 2006, *Structured Catalysts and Reactors - second edition*, CRC Taylor&Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2006.
- [32] Gosiewski K., Pawlaczyk A., 2014, Catalytic or thermal reversed flow combustion of coal mine ventilation air methane: What is better choice and when?, *Chemical Engineering Journal*, 238, 78-85, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.039>.
- [33] Gosiewski K., Pawlaczyk A., Jaschik M., 2012, Thermal combustion of lean methane–air mixtures: Flow reversal research and demonstration reactor model and its validation, *Chem. Eng. J.*, 207-208, 76-84, 10.1016/j.cej.2012.07.044.
- [34] Nowak U., *Adaptive Linienmethoden für nichtlineare parabolische Systeme*, Technical Report TR 93-14, Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik - Berlin, 1993.
- [35] Nowak U., Frauhammer J., Nieken U., 1996, A fullyadaptive algorithm for parabolic partial differential equations in one space dimension, *Comput. Chem. Eng.*, 20, 547–561.
- [36] Gosiewski K., Mleczko L., Bartmann U., Moszczyński M., Kossak M., Gosiewska B., Berezowski M., Senkała J., Projekt KBN 3 TO9C 002 10: Symulacje matematyczne nowych rozwiązań reaktorów do katalitycznej konwersji metanu do gazu syntezowego, Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice, 1999.
- [37] Gosiewski K., Warmuziński K., Tańczyk M., Moszczyński M., Jaschik J., Zielińska I., Giełzak K., Projekt badawczy KBN nr 3 TO9C 042 18: Katalityczne usuwanie metanu z górniczych gazów wentylacyjnych w reaktorach niestacjonarnych ze wstępnym wzbogacaniem mieszaniny gazowej metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej, 2001-2003.
- [38] Gosiewski K., Warmuzinski K., 2002, Efektywny odzysk ciepła z katalitycznego spalania metanu w reaktorach rewersyjnych, *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, 23, 397–413.
- [39] Gosiewski K., 2005, Efficiency of heat recovery versus maximum catalyst temperature in a reverse-flow combustion of methane, *Chem. Eng. J.*, 107, 19-25, 10.1016/j.cej.2004.12.005.
- [40] European Union Project (Contract No. ICA2-CT-2000-10035): Recovery of methane from vent gases of coal mines and its efficient utilization as a high temperature heat source – Final Report 2003.
- [41] Gosiewski K., Matros Y.S., Warmuzinski K., Jaschik M., Tanczyk M., 2008, Homogeneous vs. catalytic combustion of lean methane-air mixtures in reverse-flow reactors, *Chemical Engineering Science*, 63, 5010-5019, 10.1016/j.ces.2007.09.013.

- [42] Gosiewski K., Pawlaczyk A., Warmuzinski K., Jaschik M., 2009, A study on thermal combustion of lean methane–air mixtures: Simplified reaction mechanism and kinetic equations, *Chemical Engineering Journal*, 154, 9-16, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.03.045>.
- [43] Gosiewski K., Jaschik M., Pawlaczyk A., i in., Proj. Bad. Rozwoj. Nr R14 020 02: "Termiczne spalanie metanu z górnictwowych gazów wentylacyjnych w urządzeniu rewersyjnym z regeneracją i odzyskiem ciepła spalania", Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, 2010.
- [44] Gosiewski K., Pawlaczyk A., Jaschik M., 2010, Utylizacja metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń węgla kamiennego w termicznym reaktorze rewersyjnym, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* Nr3, 37-38.
- [45] Gosiewski K., Pawlaczyk A., Jaschik M., 2011, Spalanie metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń w termicznym reaktorze rewersyjnym, *Przemysł Chemiczny*, 90(10), 1917-1923.
- [46] Gosiewski K., Pawlaczyk A., Jaschik M., Michalski L., Machej T., Combustion of lean air-methane mixture in a thermal flow reversal reactor, *Konferencja VOC 2011 - Emisje organicznych związków z technologicznych procesów a metody ich redukcji* Pardubice, 2011.
- [47] Gosiewski K., Pawlaczyk A., Jaschik M., Warmuziński K., Machej T., Michalski L., Coal Mine Ventilation Air Methane Mitigation – Theory & Practice, in: T.P.S.U. EMS Energy Institute (Ed.) 14th International Conference on Coal Science & Technology, ICCS&T 2013 State College, PA, USA, 2013, pp. 1724-1736.
- [48] Gosiewski K., Pawlaczyk-Kurek A., 2018, Impact of Thermal Asymmetry on Efficiency of the Heat Recovery and Ways of Restoring Symmetry in the Flow Reversal Reactors, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, <https://doi.org/10.1515/ijcre-2018-0021>.
- [49] Pawlaczyk A., Gosiewski K., 2010, Opis kinetyki niekatalitycznego spalania metanu w wypełnieniu monolitycznym w zakresie niskich i wysokich temperatur, *Prace Naukowe IIC PAN*, Zeszyt 14, 5-20.
- [50] Pawlaczyk A., Gosiewski K.J., 2013, Simplified Kinetic Model for Thermal Combustion of Lean Methane–Air Mixtures in a Wide Range of Temperatures, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 11, 111-121, 10.1515/ijcre-2012-0074.
- [51] Pawlaczyk A., Rozprawa doktorska: Opis procesu homogenicznego spalania niskostężonych mieszanin powietrze-metan w wypełnieniu monolitycznym i ocena jego przydatności do modelowania reaktorów rewersyjnych., Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice, 2013, pp. 213.
- [52] Rehacek J., Kubicek M., Marek M., 1992, Modeling of a Tubular Catalytic Reactor with Flow Reversal, *Chemical Engineering Science*, 47, 2897-2902, 10.1016/0009-2509(92)87148-J.
- [53] Gosiewski K., Machej T., Janas J., Sadowska H., Warmuziński K., 2001, Kinetyka katalitycznego spalania metanu w małym stężeniu, *Inżynieria Chemiczna i Procesowa* 22, 599-612.
- [54] Barbe P., Battinleclerc F., Come G.M., 1995, Experimental and Modeling Study of Methane and Ethane Oxidation between 773 and 1573 K, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, 92, 1666-1692, DOI 10.1051/jcp/1995921666.
- [55] Basevich V.Y., 1987, Chemical kinetics in the combustion processes: a detailed kinetic mechanism and its implementation, *Progress in Energy and Combustion Science*, 13, 199-248.
- [56] de Joannon M., Sabia P., Tregrossi A., Cavaliere A., 2004, Dynamic Behavior of Methane Oxidation in Premixed Flow Reactor, *Combust. Sci. Technol.*, 176, 769-783, 10.1080/00102200490428387.
- [57] Frenklach M., Wang H., Rabinowitz M.J., 1992, Optimization and analysis of large chemical kinetic mechanisms using the solution mapping method - combustion methane, *Progress in Energy and Combustion Science*, 18, 47-73.

- [58] Kordylewski W., 2008, Spalanie i paliwa, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2008.
- [59] Pyatnitskii Y.I., Il'chenko N.I., 2000, Kinetic of homogeneous oxidative addition of methane at atmospheric pressure, *Theoretical and Experimental Chemistry* 36, 342-346.
- [60] Simmie J.M., 2003, Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels, *Progress in Energy and Combustion Science* 29, 599-634.
- [61] Tsang W., Hampson R.F., 1986, Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part I. Methane and Related Compounds, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 15, 1087-1279, 10.1063/1.555759.
- [62] Warnatz J., Maas U., Dibble R.W., 2000, *Combustion: physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation*, 3rd ed., Springer, Heidelberg, 2000.
- [63] Fissore D., Barresi A., 2008, Robust control of a reverse-flow reactor *Chemical Engineering Science*, 63, 1901 – 1913.
- [64] Annamalai K., Puri I.K., 2007, *Combustion Science and Engineering*, CRC Press Taylor&Francis Group 2007.
- [65] Boshoff-Mostert L., Viljoen, H.J., 1996, Analysis of homogeneous combustion in monolithic structures, *Chem. Eng. Sci.*, 89, 1107-1111.
- [66] Coffee T.P., Kotlar A.J., Miller M.S., 1983, The Overall Reaction Concept in Premixed, Laminar, Steady-State Flames .1. Stoichiometries, *Combustion and Flame*, 54, 155-169, Doi 10.1016/0010-2180(83)90029-9.
- [67] Coffee T.P., Kotlar A.J., Miller M.S., 1984, The Overall Reaction Concept in Premixed, Laminar, Steady-State Flames .2. Initial Temperatures and Pressures, *Combustion and Flame*, 58, 59-67, Doi 10.1016/0010-2180(84)90078-6.
- [68] Dobrego K.V., Gnesdilov N.N., Lee S.H., Choi H.K., 2008, Overall chemical kinetics model for partial oxidation of methane in inert porous media, *Chem. Eng. J.*, 144, 79-87, 10.1016/j.cej.2008.05.027.
- [69] Hanamura K., Echigo R., Zhdanok S.A., 1993, Superadiabatic Combustion in a Porous-Medium, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 36, 3201-3209, Doi 10.1016/0017-9310(93)90004-P.
- [70] Nemeth A., Sawyer R.F., 1969, The overall kinetics of high-temperature methane: oxidation in flow reactor, *The Journal of Physical Chemistry*, 73, 2421-2424.
- [71] Slepterev A.A., Salnikov V.S., Tsyrlnikov P.G., Noskov A.S., Tomilov V.N., Chumakova N.A., Boehmite A.N., 2007, Homogeneous high-temperature oxidation of methane, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 91, 273-282, 10.1007/s11144-007-5158-5.
- [72] Westbrook C.K., Dryer F.L., 1981, Simplified Reaction-Mechanisms for the Oxidation of Hydrocarbon Fuels in Flames, *Combust. Sci. Technol.*, 27, 31-43, Doi 10.1080/00102208108946970.
- [73] Wilk M., Magdziarz A., 2010, Modele chemiczne procesu spalania metanu jako głównego składnika gazu ziemnego, *Archiwum Spalania*, 10, 51-63.
- [74] Gosiewski K., Warmuzinski K., Jaschik M., Tanczyk M., 2007, Kinetics of thermal combustion of lean methane-air mixtures in reverse flow reactors, *Chemical and Process Engineering*, 28, 335-345.
- [75] Coekelbergs R.F.R., Mathieu M.P., 1963, Quelques aspects cinétiques de la pyrolyse du methane, *Génie Chimique*, 89, 183-193.
- [76] Gosiewski K., Pawlaczyk A., Raport z prac wykonanych w 2013 roku w ramach działalności statutowej Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice, 2013.

- [77] Gosiewski K., Pawlaczyk-Kurek A., 2019, Aerodynamic CFD simulations of experimental and industrial thermal flow reversal reactors, *Chem. Eng. J.*, 373, 1367-1379, 10.1016/j.cej.2019.03.274.
- [78] Wunning J.G., Flameless combustion and its applications, USA.
- [79] Wunning J.A., Wunning J.G., 1997, Flameless oxidation to reduce thermal NO-formation, *Progress in Energy and Combustion Science*, 23, 81-94, Doi 10.1016/S0360-1285(97)00006-3.
- [80] Milani A., Wunning J., 2002, What is Flameless Combustion?, *Online Combustion Handbook*, Combustion File No: 171, <http://www.handbook.ifrf.net/handbook/cf.html?id=171>.
- [81] Salomons S., Hayes R.E., Poirier M., Sapoundjiev H., 2003, Flow reversal reactor for the catalytic combustion of lean methane mixtures, *Catalysis Today*, 83, 59-69, 10.1016/S0920-5861(03)00216-5.
- [82] Sapoundjiev H., Aubé F., Trottier R., Report: Elimination of dilute methane emissions from underground mine and oil and natural gas production sectors, CANMET, Natural Resources Canada, 1999.
- [83] Technical and Economic Assessment: Mitigation of Methane Emissions from Coal Mine Ventilation Air, in: EPA (Ed.) Coalbed Methane Outreach Program, 2000, pp. 96.
- [84] 2012, Shanxi LuAn Group Gaohe Mine VAM Destruction and Utilization Project, <https://cdm.unfccc.int/Projects/DB/TUEV-RHEIN1352801900.72/view>.
- [85] MEGTEC Systems Inc., Leaflet: Ventilation Air Methane (VAM) Processing, MEGTEC Solutions for VAM Abatement, Energy Recovery & Utilization, 2014.
- [86] Kumar S., Shah P.R., Shankar S., Kumar S., 2006, A Comprehensive Model for Catalytic Membrane Reactor, *Journal of Chemical Reactor Engineering (Article A5)*, 4, 1-25.
- [87] U.S. Underground Coal Mine Ventilation Air Methane Exhaust Characterization, Coalbed Methane Outreach Program, U.S. EPA 2010, pp. 1-16.
- [88] Presentation: MEGTEC Systems VAM Processing – Long-Term System Operability, MEGTEC Systems Inc., October 19th, 2011, pp. 26.
- [89] Hager M., Presentation MEGTEC Systems: Long-Term Experience of VAM Processing, Methane Expo 2013, Vancouver Convention Center Canada, 2013, pp. 25, available from: https://www.globalmethane.org/expo_canada13/coal.html.
- [90] Piekarczyk W., Studium techniczne i kosztowe instalacji wykorzystania ciepła ze spalin, Z.P.B. Energopomiar - Zakład Techniki Ciepłej, Gliwice, 2014, pp. 1-7.
- [91] Piekarczyk W., Wykorzystanie ciepła odpadowego powstałego w instalacji utylizacji metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń węgla kamiennego, Seminarium: utylizacja metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń, Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice, 2015, pp. 43-58.
- [92] Piekarczyk W., Gosiewski K., Gładysz P., Stanek W., Combined cooling, heat and power from ventilation air methane - an exergy and thermo-ecological analysis, 4th International Conference on Contemporary Problems of Thermal Engineering CPOTEKatowice, Poland, 2016, pp. 1-14.
- [93] Piekarczyk W., Gosiewski K., 2017, Wytwarzanie energii elektrycznej, ciepła i chłodu z metanu zawartego w powietrzu wentylacyjnym kopalń węgla kamiennego, *Wiadomości Górnicze*, Nr 11.
- [94] Gosiewski K., Raport z prac wykonywanych w 2015 roku w ramach działalności statutowej: Oparta o symulacje matematyczne i metody obliczeniowe analiza możliwości utylizacji ciepła rewersyjnego spalania metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń do produkcji chłodu dla klimatyzacji głębokich wyrobisk górniczych, Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, 2015, pp. 1-16.

- [95] Gosiewski K., 2016, Ocena możliwości utylizacji energii spalania metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń węgla kamiennego do odsalania ścieków, Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, Nr 20, 91-115.

KRZYSZTOF GOSIEWSKI, ANNA PAWLACZYK-KUREK, MANFRED JASCHIK, ARTUR WOJDYŁA,
TADEUSZ KLESZCZ, TADEUSZ MACHEJ, LESZEK MICHALSKI

FEASIBLE PROSPECT OF METHANE REMOVAL FROM VENTILATION AIR OF COAL MINE WITH ENERGY RECOVERY

The utilization of low-concentration methane emitted with the ventilation air from coal mines, so-called VAM (Ventilation Air Methane) are discussed. The problem is important because VAM emission is nearly 70% of the total amount of methane that is released from coal deposits during mining operations. While the concentrated methane, obtained in the processes of demethanation of coal's deposits, for the production of electricity and heat is realized on an industrial scale, the utilization of VAM is carried out on a few industrial sites. A brief literature review of the methods of VAM utilization was carried out, taking into account their implementations in the industry on a large scale. The industrial applications, so far, turn out to be autothermal methods in reverse systems: catalytic (CFRR - Catalytic Flow Reversal Reactor) or non-catalytic, i.e. with thermal combustion (TFRR - Thermal Flow Reversal Reactor). In the article, the comparison of the two practically applied methods of deriving the combustion heat from the reactor was also done. Moreover, the rational methods of its utilization were considered. Large industrial installations operating in Australia and China were also briefly discussed. Experiences of the Institute of Chemical Engineering Polish Academy of Sciences (ICE PAS) in this field are presented, especially, those related to the development of a technology for the utilization of VAM through its thermal oxidation in a reversal reactor. It was shown that the demonstration reactor used in the research worked autothermally even with the inlet methane concentrations slightly higher than 0.2% by volume. However, above 0.4% vol. of methane, a real possibility of using the recovered heat was found. Based on the experimental results and computer simulations, the predicted amounts of energy recovered as a function of the flow rate through the reactor and the VAM concentration were analyzed. The mathematical models of the process used in ICE PAS were presented, as well as their validation made by comparing the experimental results with the results of mathematical simulations. The original features of the solutions developed by the authors and the methods of controlling the process are protected by national patents in Australia, China, the USA, and Ukraine.

Received: 3.12.2021

Accepted: 29.12.2021